

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MONIQUE DUPEYRAT née PILLOT

1^{re} THÈSE. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PILES A PHASES LIQUIDES NON
MISCIBLES. »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 décembre 1962 devant la Commission d'examen.

MM. BAUER.

Président.

M^{lle} CAUCHOIS,

M. MONNIER,

M^{lle} QUINTIN.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1963

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MONIQUE DUPEYRAT née PILLOT

1^{re} THÈSE. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PILES A PHASES LIQUIDES NON
MISCIBLES. »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 décembre 1962 devant la Commission d'examen.

MM. BAUER.

Président.

M^{lle} CAUCHOIS,

M. MONNIER,

M^{lle} QUINTIN.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SALEM	T	Mathématiques générales.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique.
WYART	T	Minéralogie et Cristal.			
TEISSIER	T	Zoologie.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).	PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	ROCH	T	Géologie.
MONNIER	T	Physiologie Générale.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
DRACH	T	Zoologie.	AIGRAIN	T	Électrotechnique gén.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.			
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.).	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.	Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (P.C.B.).
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides.
MORAND	T	Physique Enseignement.	LEDERER	T	Chimie biologique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation).
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.	Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
DANJON	T	Astronomie.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
PETIT	T	Biologie maritime.	COTTE	T	Physique électricité.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
			LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
GALLIEN	T	Embryologie.	MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay).
EICHHORN	T	Botanique.	OLMER	T	Énergétique générale.
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
THELLIER	T	Physique du Globe.	BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
L'HÉRITIER	T	Biologie Générale (Orsay).	BROSSEL	T	Physique atomique.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	BUSER		Physiologie comparée.
PONCIN	T	Mécanique Générale.	CAMUS		Physiologie Vég. B.M.P.V.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.	CASTAING	T	Physique (Orsay).
QUELET	T	Chimie Organique.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallog.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	MOYSE	T	Physiologie Vég. (Orsay).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	NOIROT		Évolution des Êtres Org.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	PANNETIER		Chimie générale (Orsay).
JUNG	T	Pétrographie.	POSSOMPES	T	Zoologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	PULLMANN	T	Chimie théorique.
			TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.	TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	WILLE	T	Économétrie.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.	DODE	T	Chimie (Orsay).
AMIEL	T	Chimie générale.	FREYMAHNN		Recherches Physiques.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.	GUINOCHE	T	Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).
J. P. MATHIEU	T	Physique (Optique).	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.			
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.	ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	DENY	T	Mathématiques Gén. Orsay.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.	GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.	LUCAS G.	T	Géologie.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	ALLARD	T	Chimie Physique.
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.	BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Énergies (Orsay).
NORMANT	T	Synthèse organique générale.			
BENARD	T	Chimie Minérale.	BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).	Mme ALBE-FESSARD		Psychophysologie.
DUGUÉ	T	Statistiques Mathématiques.	FRIEDEL		Physique des Solides (Ors).
SOULAIRAC	T	Psychophysologie.	M. JULIA		Études des Moléculaires naturelles complexes.
ULRICH	T	Physiologie Végétale.			
MARÉCHAL	T	Optique théorique et Appl.	LENDER	T	Biol. Animale (S.P.C.N.) Orsay.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.	MAGAT		Physico-chimie des radioéléments.
CHADEFAUD	T	Botanique.	Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.	MONOD	T	Chimie du métabolisme.
			BENOIT	T	Physiol. Anim. (Orsay).
			DE POSSEL	T	Analyse numérique.
			CHARLOT	T	Chimie analytique.

HAISSINSKY	T	Radiochimie.	DAUDEL.....	T	Mécanique ondulatoire appl. à la
LEMÉE	T	Physiol. Vég. B.M.P.V. (Orsay).	M ^{lle} FOURCROY		Chim.Théor. et à la Phys. Nucléaire.
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay).	M ^{me} CHOQUET-BRUHAT	T	Biol. Végétale (S.P.C.N.).
CHATELET M.		Chimie (P.C.B.).	M ^{lle} VEIL		Méc. Analytique et Méc. céleste.
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay).	LWOFF	T	Physiologie Générale.
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.	SIESTRUNCK		Microbiologie.
MICHEL L.....		Phys. Théor. des Hautes Énergies	LACOMBE	T	Mécan. Phys. et Expérim.
		(Orsay).	BROCHARD	T	Métallur. des métaux Nucléaires.
BERGERARD		Zoologie (Orsay).	CABANNES	T	Physique P.C.B. (Orsay).
BERTIN		Électronique (Orsay).	LESIEUR	T	Mécanique générale.
BOUSSIÈRES		Chimie des Radioéléments (Orsay).	MAZET	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
M ^{me} COUTURE		Thermodynamique et Méc. Physique.	CAIRE.....		Mécanique générale (Orsay).
ELLENBERGER		Géologie appliquée sur le terrain.	COMOLET		Géographie phys. et Géol. Dynamique.
FRANC		Biol. Animale (P.C.B.).	CORABOEUF		Mécanique des Fluides.
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	DELLOUE		Physiologie Animale.
STOLKOWSKI		Physiologie générale.	GORENFLOT		Physique de l'exosphère.
ACHER		Chimie Biol. (Orsay).	HOULLON		Botanique II (Orsay).
BAUDOUIN		Biologie animale P.C.B.	JULLIEN J.		Biologie Animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale S.P.C.N.	MALGRANGE		Chimie P.C.B.
BLAMONT		Géophysique Ionosphère.	OLIVIER	T	Tech. Math. de la Phys.
BOURREAU		Botanique.	NOZERAN		Antropologie.
CURIE D.		Physique (M.G.P.).	BLANC-LAPIERRE ..	T	Botanique II (Orsay).
DURAND-DELGA		Géologie.	CHEVAUGEON	T	Physique E.N.S. (Orsay).
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).	KAHANE	T	Botanique (Orsay).
HELLER		Physiologie végétale.	SAMUEL	T	Mathématiques (Orsay).
TORTRAT		Calcul des Probabilités.	KOURCANOFF	T	Math. E.N.S. féminines.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).	THIRY	T	Astronomie (Orsay).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).			Mécanique céleste.

Secrétaire général R. POUILLAIN.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.

Je remercie très vivement M^{lle} Yvette CAUCHOIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a accueillie dans son laboratoire et qui m'a témoigné toute sa bienveillance au cours de mon travail.

Je veux dire ici toute ma reconnaissance à M. le Professeur Edmond BAUER pour les conseils qu'il m'a prodigués.

A M. Jean GUASTALLA, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, et à M^{me} Hélène COLSON-GUASTALLA, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier, j'exprime ma gratitude pour les nombreuses et précieuses suggestions et critiques qu'ils m'ont adressées.

Je tiens aussi à remercier de leur amicale collaboration mes camarades chercheurs et techniciens du Laboratoire.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PILES A PHASES LIQUIDES NON MISCIBLES

I. — Généralités — Historique.

La découverte de la perméabilité sélective des membranes biologiques et l'étude des potentiels bioélectriques qui lui sont liés est à l'origine des recherches physico-chimiques sur les piles à phases liquides non miscibles.

C'est CREMER ⁽⁶⁾ qui, le premier, en 1906, attira l'attention sur l'analogie existant entre les propriétés de semi-perméabilité des membranes biologiques considérées par OSTWALD ⁽²⁰⁾ (1890) comme la cause des potentiels bioélectriques et les propriétés de divers modèles physico-chimiques du type des piles de concentration à solvants non miscibles, déjà étudiées par NERNST et RIESENFELD ^(23, 24, 28) (1902) pour une autre raison. Ces modèles étaient essentiellement constitués par une phase non aqueuse, phénol ou nitrobenzène, pouvant contenir un sel qui y soit assez soluble, séparant deux solutions aqueuses d'électrolytes de constitution et de concentration variées. CREMER s'en tint surtout à des considérations théoriques et affirma que des piles de ce type peuvent expliquer n'importe quel saut de potentiel observé dans les membranes semi-perméables. BEUTNER et ses collaborateurs ^(2, 3) (1912) effectuèrent un peu plus tard un travail expérimental considérable sur des systèmes très variés du type de ceux que CREMER avait envisagés. A l'aide d'un nombre réduit de solvants non aqueux, qu'on a coutume, à sa suite, d'appeler « huiles », il réalisa des combinaisons très variées avec des sels plus ou moins solubles dans chacune des phases et trouva un bon accord entre les résultats obtenus à partir de membranes huileuses, d'une part, et de membranes biologiques provenant de différents tissus, d'autre part.

Après lui EHRENSVARD ⁽⁹⁾ attaqua le problème de façon un peu différente, en s'attachant à l'étude systématique du rôle du solvant non aqueux, en particulier en étudiant des séries d'alcools. Tout son travail dénote l'intention d'expliquer par un mécanisme de piles tous les phénomènes olfactifs et gustatifs.

A la même époque le travail d'OSTERHOUT ⁽²⁵⁾ est tout entier orienté vers l'explication de la perméabilité des membranes des cellules, de Valonia ou

de Nitella, à partir de systèmes à solvants non miscibles; cet auteur a donc le souci de réaliser des modèles qui reproduisent le plus fidèlement possible les conditions des cellules vivantes ce qui le conduit à des systèmes compliqués, difficiles à étudier du point de vue physico-chimique. On trouve dans un article très complet de WILBRANDT ⁽³⁶⁾ un résumé de la contribution importante qu'ont apportée ces auteurs à l'étude des potentiels bioélectriques, en même temps que des indications sur le travail des nombreux autres chercheurs qui se sont intéressés à cette question et qu'il est impossible de citer ici.

Le problème de l'origine de la différence de potentiel observée souleva de violentes discussions. En effet l'école d'OSTWALD, à laquelle appartient CREMER, proposait une explication basée sur une différence importante de mobilité d'un ion par rapport à l'autre, ce qui revenait à assimiler la différence de potentiel de membrane mesurée à une différence de potentiel de diffusion. Celle de BAUR ⁽¹⁾ pensait que le phénomène observé était dû à la présence d'une couche double produite à l'interface par l'adsorption des ions. Enfin BEUTNER, s'appuyant sur les observations publiées auparavant par NERNST, soutint que la f.é.m. mesurée était essentiellement due à la différence des valeurs des coefficients de partage des ions aux interfaces.

KARPFEN et RANDLES ⁽¹⁷⁾ ont plus récemment insisté sur le rôle de la distribution dans ces phénomènes, en montrant expérimentalement que les valeurs trouvées pour la différence de potentiel mesurée entre deux solutions non miscibles entre lesquelles est « partagé » un électrolyte sont en bon accord avec les valeurs de cette même différence de potentiel, calculée à partir de mesures de coefficients de partage de ce sel.

LANGE et SHÜCKER ⁽¹⁹⁾ ont depuis publié une étude électrochimique théorique détaillée du phénomène.

Signalons enfin les importants travaux de BONHOEFFER et de ses collaborateurs ^(4, 14, 15, 16) qui ont appliqué à ces systèmes la théorie de la membrane chargée, développée indépendamment par TEORELL ⁽³⁴⁾ d'une part, par MEYER et SIEVERS ⁽²²⁾ d'autre part. Les systèmes étudiés comportaient

essentiellement une phase « huileuse », la quino-
léine, dans laquelle était dissous préférentiellement
un sel anionique ou cationique, jouant le rôle d'un
échangeur de cations ou d'anions, vis-à-vis d'un autre
sel contenu dans les phases aqueuses dans lesquelles
ce dernier est très soluble.

Des travaux théoriques et expérimentaux ont
conduit à abandonner l'hypothèse de l'adsorption,
et la f.é.m. des piles à phases liquides non miscibles
est généralement attribuée désormais à un phéno-
mène de diffusion ou à un processus de distribution,
sans qu'ait été précisé comment ces processus pou-
vaient intervenir dans la production de cette f.é.m.

Dans le présent travail, nous nous proposons
d'étudier quelques systèmes particulièrement simples
et d'analyser leur mode de fonctionnement; nous
serons ainsi conduits à préciser divers effets géné-
rateurs de f.é.m. et à distinguer plusieurs mécanismes
foncièrement différents.

II. — Piles à gaz ionisé. — Systèmes à couche interfaciale.

Pour éviter toute confusion ultérieure, nous
croyons nécessaire de commencer par discuter
l'opinion assez répandue, suivant laquelle l'intro-
duction d'une couche de dipôles stable dans un
système a obligatoirement pour conséquence l'apparition
d'une f.é.m.

Cette façon de voir est parfaitement valable dans
le cas des piles à gaz ionisé, ce qui ne signifie pas
qu'elle le soit quand les ions du système sont, non
pas des ions d'un gaz, mais des ions en solution.
Il nous paraît donc très important de décrire un
type de pile à gaz ionisé pour distinguer les diffé-
rences profondes qui existent entre de telles piles
et les systèmes que nous étudions.

1. Piles à gaz ionisé.

RIGHI⁽²⁹⁾, PERRIN⁽²⁷⁾ puis GUYOT⁽¹³⁾ les premiers,
se sont intéressés au fonctionnement de la pile
à gaz ionisé. On peut l'étudier sur le modèle simple
suivant (fig. 1). On nettoie soigneusement deux
plaques A et B d'un même métal. On immerge
ensuite l'une d'elles (B) dans une solution aqueuse
d'un halogénure d'alkyl-triméthyl-ammonium, par
exemple, puis on la fait lentement émerger, verticale-
ment. Dans ces conditions, une couche double
permanente est fixée à la surface de cette plaque.
On dispose alors les deux plaques A et B parallèle-
ment et à faible distance l'une de l'autre.

On amène les deux plaques au même potentiel
intérieur en les reliant par un fil métallique. La
présence de la couche double à la surface de la
plaque B a pour conséquence que les points situés

dans l'air au voisinage de A et de B seront à des
potentiels différents. Puis on coupe la liaison. Si
l'on ionise, alors, l'air compris entre les deux plaques,
au moyen d'une préparation de polonium par
exemple, le système se comporte comme une pile.
Le phénomène peut s'interpréter de la façon suivante :
les charges créées dans l'air à la suite des chocs
entre particules et molécules se recombinaient instan-
tément pour la plupart, mais quelques-unes, à
cause du champ existant entre les plateaux, se dépla-
ceront vers l'une ou l'autre plaque, suivant qu'elles
sont chargées positivement ou négativement, et
s'y déchargeront. Le processus s'arrête quand le
champ entre les deux plaques est nul, c'est-à-dire
quand les potentiels extérieurs des deux plaques
sont égaux.

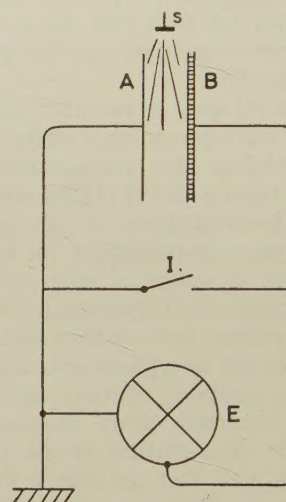


Fig. 1. — Pile à gaz ionisé et dispositif de mesure.
A : lame métallique découpée; B : lame métallique couverte
d'une couche double; S : source radioactive; I : interrupteur;
E : électromètre.

La différence des potentiels intérieurs des deux
plaques, que l'on peut mesurer à l'aide d'un élec-
tromètre, est alors égale, au signe près, à la différence
de potentiel initiale entre les deux plaques, due à la
présence de la couche double.

Jean PERRIN s'était demandé d'où venait l'énergie
transformée par la pile. Il est certain que c'est une
portion de l'énergie d'ionisation. Pour les ions qui
se recombinaient immédiatement, cette énergie d'ioni-
sation est dissipée sous forme de chaleur. Pour ceux
qui atteignent les plaques et s'y déchargent, elle
est récupérable sous forme d'énergie électrique.
Dans une pile de ce type, la double couche a pour
rôle de faire une discrimination entre ions positifs
et ions négatifs puisqu'elle est responsable du champ
existant entre les plateaux, mais, à elle seule, elle
ne suffit pas à créer une force électro-motrice.

On peut remplacer l'une des armatures métalliques

par une surface liquide, et on réalise ainsi un dispositif fréquemment employé pour l'étude de la variation de potentiel apportée par une couche de dipôles étalée ou adsorbée à la surface de l'eau (potentiel de surface).

2. Systèmes à couche interfaciale.

Par analogie, on peut être tenté d'assimiler les potentiels interfaciaux et les potentiels de surface et penser que l'existence d'une nappe de dipôles stable, constituée par exemple par un film étalé à l'interface, peut être à l'origine du fonctionnement d'une pile à phases liquides. Mais à la suite d'un examen plus approfondi des conditions d'équilibre, on s'aperçoit que les systèmes interfaciaux se comportent très différemment.

En 1939, DEAN, GATTY et RIDEAL⁽⁸⁾ ont montré que, dans un système en équilibre, l'existence d'une couche de dipôles à l'interface de deux phases ne peut donner lieu à une différence de potentiel de passage permanente si un ion, au moins, peut diffuser d'une phase à l'autre.

Ces auteurs désignent par $\bar{\mu}_i$, μ_i et z_i le potentiel électrochimique, le potentiel chimique et la valence d'un ion i , et par φ le potentiel électrique par rapport à la terre de la phase dans laquelle se trouve l'ion (*).

La variation de potentiel électrochimique provoquée par le passage d'un ion i d'une phase à une autre est alors :

$$\Delta\bar{\mu}_i = \Delta\mu_i + z_i F \Delta\varphi. \quad (1)$$

Elle est nulle à l'équilibre.

Si $\Delta\Delta\bar{\mu}_i$ est la variation de $\Delta\bar{\mu}_i$ quand on ajoute une couche de dipôles, on peut écrire à partir de (1) :

$$\Delta\Delta\bar{\mu}_i = \Delta\Delta\mu_i + z_i F \Delta\Delta\varphi. \quad (2)$$

Si l'on attend que l'équilibre soit établi, $\Delta\Delta\bar{\mu}_i = 0$. Ces auteurs admettent que « si l'interphase est petite en comparaison des deux phases volumiques, la formation à température et pression constantes d'une couche adsorbée d'une substance insoluble dans les deux phases volumiques ne peut affecter d'une façon appréciable les concentrations d'aucun composant dans l'une ou l'autre phase volumique à condition que l'interface soit plane (ceci afin qu'un changement de tension superficielle n'affecte pas la condition d'égalité de pression dans les deux phases) ». Ils en déduisent que $\Delta\Delta\mu_i = 0$, d'où il résulte d'après (2) que $\Delta\Delta\varphi = 0$.

S'il est vrai que la formation d'une telle couche ne peut modifier d'une façon appréciable les concentrations des composants des phases volumiques, il

est vrai aussi qu'il suffit d'un nombre infime de charges pour conférer à un conducteur un potentiel appréciable (rappelons qu'il suffit de 10^{-17} ion-gramme monovalent pour charger une sphère de 1 cm de rayon sous 1 volt). Dans ces conditions, on peut se demander si l'approximation faite est justifiée.

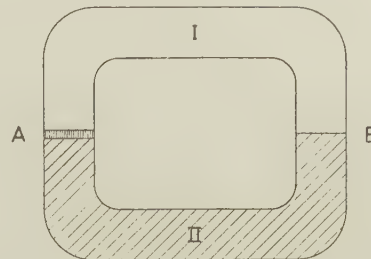


Fig. 2. — Tube annulaire contenant deux liquides non miscibles I et II.
A et B : interfaces.

Il semble qu'on puisse montrer très simplement l'impossibilité thermodynamique de l'existence d'un potentiel d'adsorption interfacial permanent dû à une couche de dipôles, par le raisonnement suivant : soient deux liquides non miscibles I et II contenus dans un espace annulaire, en contact aux interfaces A et B (fig. 2). S'il existe au moins un ion capable de circuler de I dans II, il s'établit un équilibre de partage entre les deux phases. Introduisons, en A, une couche de dipôles et supposons que l'existence de cette couche diminue le travail à fournir pour faire passer l'ion commun aux deux phases de I en II par exemple. Il en résultera une accumulation des ions dans la phase II, près de A. Mais ces ions vont diffuser de A vers B où leur concentration est moindre. L'équilibre de partage sera rompu à l'interface B et les ions vont passer de II en I pour le rétablir, et ainsi de suite. On aboutirait donc au mouvement perpétuel ce qui est une absurdité thermodynamique.

La question se pose alors de savoir comment réagit le système pour s'opposer à ce mouvement perpétuel. Pour tenter d'y répondre, reprenons le modèle utilisé pour schématiser une pile à gaz ionisé et imaginons que nous remplacions l'air compris entre les deux plaques de métal par une solution contenant des ions. Les potentiels au voisinage de la couche adsorbée B et au voisinage du métal A étant différents, les ions de la solution, soumis à un champ, vont se diriger vers A ou vers B suivant leur signe, comme les ions de l'air dans le cas précédemment étudié. Mais les ions en solution sont parfaitement stables, et il faudrait pour les déshydrater et les décharger une quantité d'énergie importante que le système ne peut fournir. Les ions resteront au voisinage de A et de B et s'y accumuleront en formant avec les électrons du métal deux couches doubles

(*) Conformément à la notation de LANGE⁽³⁸⁾, nous remplaçons dans ce qui suit par la lettre φ le symbole ψ utilisé par ces auteurs pour désigner le potentiel intérieur d'une phase.

qui modifieront le potentiel de surface de chaque phase. Le processus s'arrêtera quand le champ sera nul, c'est-à-dire quand la différence de potentiel provoquée par la présence des deux couches doubles compensera la différence de potentiel initiale entre les deux plaques, due à la couche de dipôles adsorbée à la surface de la plaque B. Tout se passe alors comme si la couche adsorbée n'existait pas.

En résumé, s'il s'agit d'un système interfacial présentant les propriétés indiquées par DEAN, GATTY et RIDEAL, les ions capables de diffuser d'une phase à l'autre vont s'organiser sous l'action du champ créé par la couche de dipôles. Le système tendra vers un état d'énergie minimale par « neutralisation » de la double couche formée. Celle-ci ne peut donc plus être à l'origine d'une f.é.m. quelconque.

S'il s'agit d'un phénomène de surface, le système ne peut pas « réagir » de la même façon contre l'introduction de la couche double puisque les ions ne peuvent passer dans l'air. Il peut tendre vers un état d'énergie moindre, dans la mesure où il peut exister une certaine réorganisation dans la phase aqueuse au voisinage du film, mais cet état d'énergie n'est pas minimal. L'énergie potentielle de la couche n'en est pas pour autant utilisable.

DEAN, GATTY et RIDEAL ⁽⁶⁾ et DAVIES ⁽⁷⁾ ont en effet observé, au moment de l'étalement de différentes substances à diverses interfaces entre solutions aqueuses et solutions dans des solvants non aqueux, un saut de potentiel qui diminue suivant une constante de temps dépendant de la nature de ces derniers solvants.

Nous avons nous-même effectué quelques mesures d'un type un peu différent.

Nous introduisons dans un tube en U dont les extrémités sont élargies en forme de cuvette (fig. 3) du nitrobenzène saturé d'HCl N/100 auquel on ajoute de part et d'autre une quantité égale d'HCl N/100. Si nous relions chaque phase aqueuse par un pont de KCl saturé à une solution saturée de KCl dans laquelle plonge une électrode réversible réunie à un appareil de mesure, nous observons

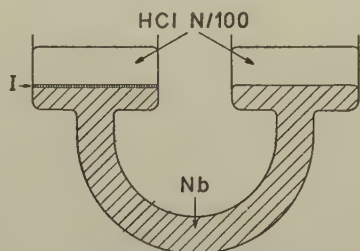


Fig. 3. — Tube en U pour l'étude du potentiel d'adsorption interfacial.

Nb: nitrobenzène; I: couche d'insuline.

une différence de potentiel nulle, à la dissymétrie du montage près. A l'aide d'une seringue munie

d'une aiguille de platine on introduit alors à l'une des interfaces une petite quantité d'une solution d'insuline. On sait que cette protéine donne des couches généralement stables en surface et aux interfaces. Cette protéine se fixe à l'interface et on observe une variation brusque de la différence de potentiel de 5 mV, le côté qui contient l'insuline étant négatif par rapport à l'autre. Cette différence de potentiel décroît au cours du temps pour atteindre la valeur initiale 0 au bout de quelques minutes. On effectue alors une mesure de tension interfaciale dans chaque compartiment. On obtient respectivement 16,3 et 24,9 dynes/cm ce qui montre que l'insuline n'a pas diffusé à travers l'ensemble du système, en amenant une symétrie des deux branches qui aurait pu expliquer que la différence de potentiel redevienne nulle.

III. — Dispositif expérimental.

La plupart de nos expériences ont été effectuées en utilisant comme phases liquides non miscibles l'eau et le nitrobenzène que nous avons toujours préalablement saturées l'une par l'autre.

Nos recherches nous ont montré que ces solvants devaient être soigneusement purifiés. Nous verrons plus loin, en effet, comment des impuretés peuvent modifier considérablement la grandeur et même la nature du phénomène observé. C'est pourquoi nous avons toujours utilisé de l'eau tridistillée sur permanganate et du nitrobenzène pur, lavé à plusieurs reprises, distillé une première fois, puis lavé à l'eau tridistillée et distillé une seconde fois avant d'être saturé d'eau tridistillée. Toute la verrerie est soigneusement nettoyée au mélange sulfochromique, puis abondamment rincée à l'eau tridistillée.

Le nitrobenzène étant plus dense que l'eau, il suffit donc, pour constituer une pile, d'introduire une petite quantité de la phase nitrobenzène dans un tube en U puis de verser doucement dans chaque branche deux solutions aqueuses différentes. Pour mesurer la f.é.m. de cette pile, on réunit chacune des phases aqueuses, par une jonction supprimant pratiquement les potentiels de diffusion, à des solutions saturées de KCl dans lesquelles plongent des électrodes réversibles reliées à un appareil de mesure.

Dans une des expériences par exemple, la phase « huile » est une solution $5 \cdot 10^{-5} M$ de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium dans le nitrobenzène. Les phases aqueuses sont constituées par des solutions de KBr 1 M et $10^{-3} M$. La f.é.m. mesurée est 168 mV. Si nous court-circuitons les deux électrodes, la différence de potentiel devient nulle. Si nous les remettons en circuit, nous obtenons à nouveau 168 mV. Le système est donc bien une pile.

Mais ce dispositif ne convient pas pour l'étude

systématique que nous nous proposons. Dans ce cas en effet, nous mesurons la somme des différences de potentiel interfacial de distribution et d'adsorption transitoire et des différences de potentiel de diffusion variées qui prennent naissance dans les deux phases pendant l'établissement de l'équilibre de partage. Pour cette raison, nous avons préféré procéder de façon différente en amenant préalablement à l'équilibre de partage chaque couple de solutions dans l'eau et dans le nitrobenzène.

Dans l'exemple considéré le mode opératoire est le suivant : nous préparons une solution $5 \cdot 10^{-5}$ M de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium dans le nitrobenzène. Nous agitons 50 cm^3 de cette solution pendant une heure avec le même volume de solution aqueuse de KBr, 1 M. Nous centrifugeons, si c'est nécessaire, puis nous séparons les phases. Nous procédons de même avec une autre fraction de solution de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium et un volume égal de solution aqueuse de KBr, 10^{-3} M.

Nous réalisons la pile dans un tube en U portant à sa partie inférieure un robinet soigneusement dégraissé (fig. 4). La voie de ce robinet est d'abord remplie de la solution la plus diluée. Puis on ferme le robinet pour permettre l'introduction d'un des couples de solutions préparées dans chaque branche de l'U.

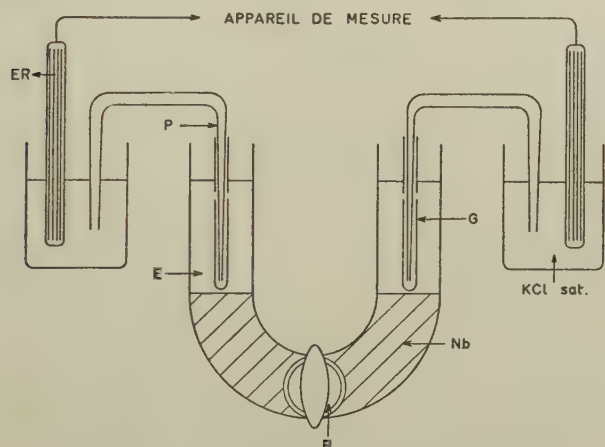


Fig. 4. — Dispositif expérimental.

R : robinet; G : tube de « garde »; Nb : nitrobenzène; E : eau; P : pont de gélose; ER : électrode réversible.

Ainsi chaque pile est constituée de deux compartiments à l'équilibre, réunis, quand nous ouvrons le robinet, par une jonction qui est la seule partie du système qui soit le siège d'un déséquilibre (*).

(*) Cette localisation du déséquilibre résulte du mode opératoire adopté. On pourrait aussi bien amener préalablement à l'équilibre, par exemple, une des solutions aqueuses et la phase nitrobenzène. Le déséquilibre se situerait alors au contact de la phase nitrobenzène et de l'autre solution aqueuse, mais la valeur de la f.é.m. obtenue quand l'état de régime est atteint serait la même.

Nous relierons chaque phase aqueuse aux solutions saturées de KCl dans lesquelles plongent des électrodes réversibles par des ponts de gélose contenant une solution molaire de KCl. Il est indispensable de prendre des précautions toutes particulières pour empêcher toute souillure de la phase aqueuse, par passage d'ions (ou de gélose) du pont dans la solution. Dans certains cas, en effet, l'apparition de *quelques-uns* de ces ions peut modifier *totale*ment le phénomène (voir plus loin). Nous avons donc adapté sur chaque pont un tube de garde permettant à la conduction de se faire et empêchant les ions de diffuser dans la phase aqueuse durant le temps de de l'expérience.

L'appareil de mesure est un millivolmètre enregistreur Philips à condensateur vibrant de grande résistance d'entrée ($> 10^{12} \Omega$).

L'emploi de solvant non aqueux confère à toutes ces piles une grande résistance ce qui nécessite des isollements très soignés. Toutes les mesures ont été effectuées en cage de Faraday et à la température du laboratoire. Si la voie du robinet est suffisamment étroite, nous observons dans ces conditions une f.é.m. stable à 1 mV près pendant plusieurs heures.

Dans certains cas, quand la voie du robinet est assez large et que les solutions dans le nitrobenzène qui constituent la pile sont très différentes, nous avons remarqué des chutes de potentiel, plus ou moins brutales, se produisant au bout de temps variables et suivies ou non de remontées. Nous examinerons ces cas dans un chapitre spécial.

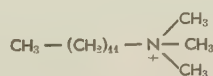
IV. — Sur quelques propriétés physico-chimiques des constituants des systèmes.

L'étude du mécanisme des piles à phases liquides non miscibles (*) qui va suivre suppose que : 1° les bromures d'alkyl-triméthyl-ammonium que nous avons utilisés dans la plupart de nos piles sont des électrolytes forts aussi bien en solution dans le nitrobenzène qu'en solution dans l'eau; 2° ces sels sont beaucoup plus solubles dans le nitrobenzène que le bromure de potassium. Pour nous en assurer, nous commencerons par étudier le degré de dissociation des bromures d'alkyl-triméthyl-ammonium employés et le coefficient de partage entre l'eau et le nitrobenzène de ces sels et du bromure de potassium, dans le domaine de concentrations qui nous intéresse.

Remarque : Dans tout ce qui va suivre, nous désignerons pour abrégé les ions alkyl-triméthyl-ammonium

(*) Pour abrégé, nous appellerons par la suite ces piles, piles à « phases liquides ».

par R^+ , l'ion lauryl-triméthyl-ammonium



par C_{12}^+ , l'ion myristyl-triméthyl-ammonium par C_{14}^+ , l'ion cétyl-triméthyl-ammonium par C_{16}^+ .

1° ÉTUDE DU DEGRÉ DE DISSOCIATION DES BROMURES D'ALKYL-TRIMÉTHYL-AMMONIUM EN SOLUTION DANS LE NITROBENZÈNE.

Étant donnée la structure très voisine des bromures de lauryl, myristyl et cétyl-triméthyl-ammonium utilisés, nous avons supposé que leur comportement électrochimique dans le nitrobenzène était analogue et nous nous sommes contenté d'étudier le degré de dissociation du bromure de lauryl-triméthyl-ammonium. Nous avons procédé de deux façons : a) en évaluant la f.é.m. de piles de concentration dans le nitrobenzène réalisées à partir de ce sel ; b) en mesurant la conductivité des solutions de $C_{12}\text{Br}$ dans le nitrobenzène.

a) Mesure de la f.é.m. des piles de concentration.

Ces piles sont ainsi constituées : dans chacune des branches d'un tube en U portant un robinet à sa partie inférieure, nous introduisons, le robinet étant fermé, des solutions de $C_{12}\text{Br}$ dans le nitrobenzène saturé d'eau, de concentrations différentes c_1 et c_2 .

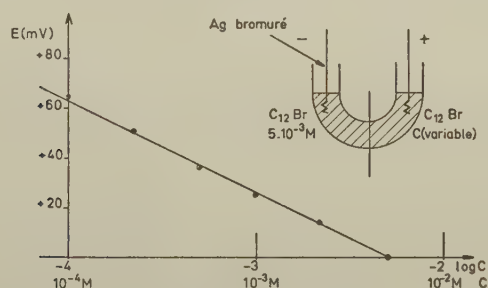


Fig. 5. — Piles de concentration en phases non aqueuses.
Solvant : nitrobenzène saturé d'eau.
Soluté : bromure de lauryl-triméthyl-ammonium $C_{12}\text{Br}$.
F.é.m. : E (mV) en fonction de $\log c$.
(c = concentration en $C_{12}\text{Br}$ dans le compartiment de droite).

Nous y plongeons directement des électrodes d'argent bromuré (*) reliées à un millivoltmètre (fig. 5),

(*) Les électrodes d'argent chloruré ou bromuré sont constituées par des fils d'argent, de diamètre 0,5 mm, dont l'extrémité est enroulée en spirale. La chloruration ou la bromuration est obtenue par électrolyse d'une solution de KCl ou de KBr 1 M, avec ces électrodes comme anode, sous 6 volts pendant une trentaine de secondes ; la densité de courant est d'environ 1 milliampère par cm^2 .

puis nous ouvrons le robinet. La f.é.m. est celle d'une pile de concentration dont la jonction est le siège d'un potentiel de diffusion :

$$E_1 - E_2 = \frac{2RT}{F} t^+ \ln \frac{a_2^\pm}{a_1^\pm},$$

E_1 et E_2 étant les potentiels des électrodes d'argent bromuré en équilibre avec les solutions des compartiments 1 et 2, $a_1^\pm$ et $a_2^\pm$ les activités moyennes des ions en 1 et 2, t^+ le nombre de transport des ions positifs. Si nous supposons que les concentrations utilisées ($< 5 \cdot 10^{-3}$ M) sont assez petites pour qu'on puisse confondre activités et concentrations, nous pouvons écrire :

$$E_1 - E_2 = 2 \frac{RT}{F} t^+ \ln \frac{c_2^\pm}{c_1^\pm}.$$

Les nombres de transport varient peu avec la concentration et nous admettrons que t^+ est constant dans l'intervalle considéré. La f.é.m. de la pile ne dépend alors que de la concentration ionique de chaque compartiment.

Nous avons ainsi réalisé un certain nombre de piles dans lesquelles nous avons fait varier la concentration c_2 tandis que la concentration c_1 était maintenue constante.

La figure 5 résume les résultats obtenus. On voit qu'aux erreurs d'expérience près, on obtient une droite, ce qui laisse supposer que le sel est entièrement dissocié. Le procédé n'étant pas très précis puisque la f.é.m. varie proportionnellement au logarithme de la concentration, nous avons effectué des mesures de conductivité.

b) Mesures de conductivité de solutions de $C_{12}\text{Br}$ dans le nitrobenzène.

Les mesures de conductivité ont été effectuées à partir des solutions de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium dans le nitrobenzène saturé d'eau, avec un résistivimètre LEMOUZY, à la fréquence cinquante, dans une cellule maintenue à $25 \pm 0,5$ °C dans un thermostat.

La figure 6 représente la courbe obtenue en portant les conductibilités équivalentes mesurées en fonction de la racine carrée de la concentration exprimée en mole/litre.

La droite expérimentale que nous avons tracée se confond pratiquement avec la droite limite de DEBYE-ONSAGER représentée par l'équation (*) :

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}.$$

(*) La présence d'un peu d'eau dans le nitrobenzène [0,2 % en poids d'après GRIEGER et KRAUSS (11)] ne modifie pas la constante diélectrique du nitrobenzène de plus de 1 %. Nous avons donc utilisé pour le calcul de A la constante diélectrique du nitrobenzène sec.

Nous admettrons donc que tous les bromures d'alkyl-triméthyl-ammonium utilisés sont entièrement dissociés dans le domaine de concentrations où nous les avons utilisés.

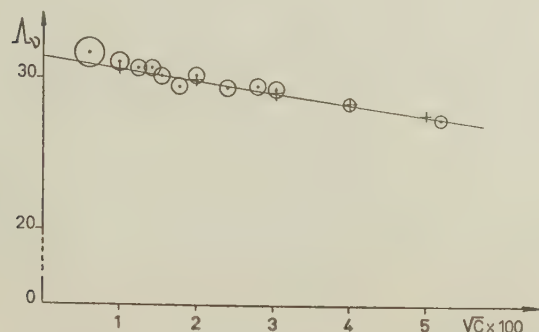


Fig. 6. — Conductibilité équivalente de solutions de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium dans le nitrobenzène en fonction de $\sqrt{c}$.

○ points expérimentaux.

+ points calculés à partir de l'équation $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$.

2^o ÉTUDE DU COEFFICIENT DE PARTAGE ENTRE L'EAU ET LE NITROBENZÈNE, DE KBr ET DE QUELQUES BROMURES D'ALKYLTRIMÉTHYL-AMMONIUM.

Nous verrons que le fonctionnement des piles que nous nous proposons d'étudier est lié au fait que la variation du potentiel chimique d'un ion, au passage d'une phase à l'autre, n'est pas la même pour chaque type d'ion. La grandeur que nous aurons à introduire dans nos calculs, différence entre les variations de potentiel chimique des ions du sel étudié quand on passe d'une phase à l'autre, ne peut être atteinte directement, mais la mesure du coefficient de partage du sel nous fournira néanmoins quelques indications sur le comportement des ions qui le constituent. Nous désignerons par $|\Delta\mu_i|_1^2$, ou plus simplement par $\Delta\mu_i$ la variation du potentiel chimique d'un ion i quand on passe de la phase 1 à la phase 2.

D'après NERNST, nous admettons que, si une substance est en équilibre de partage entre deux phases non miscibles, eau et nitrobenzène par exemple, le passage d'une molécule d'une phase à l'autre doit se faire sans variation d'enthalpie libre. Si μ_n et μ_e , μ_n^0 et μ_e^0 , a_n et a_e sont respectivement les potentiels chimiques, les potentiels chimiques standard et les activités de la substance dans le nitrobenzène et dans l'eau, à l'équilibre on a :

$$\mu_n = \mu_e$$

ou

$$\mu_n^0 + RT \ln a_n = \mu_e^0 + RT \ln a_e;$$

on en tire :

$$\ln \frac{a_n}{a_e} = \frac{\mu_e^0 - \mu_n^0}{RT}$$

et

$$\frac{a_n}{a_e} = e^{\frac{\mu_e^0 - \mu_n^0}{RT}} = P;$$

P est le coefficient de partage pour une pression et une température données.

Mais la substance peut être dissociée en ions, qui en général, présenteront une différence de $\Delta\mu_i$. On pourra donc définir pour chacun de ces ions, un coefficient de partage.

Il aura pour valeur :

$$P^+ = \frac{a_n^+}{a_e^+} = e^{\frac{\mu_e^{0+} - \mu_n^{0+}}{RT}}, \quad \text{pour l'ion plus}$$

$$P^- = \frac{a_n^-}{a_e^-} = e^{\frac{\mu_e^{0-} - \mu_n^{0-}}{RT}}, \quad \text{pour l'ion moins.}$$

P^+ et P^- étant les coefficients de partage des ions isolés ne peuvent être mesurés. Mais on peut atteindre expérimentalement le coefficient de partage moyen P défini par la relation suivante :

$$P^2 = P^+ \times P^- = \frac{a_n^+ a_n^-}{a_e^+ a_e^-} = \frac{a_n^{\pm 2}}{a_e^{\pm 2}}.$$

Si nous désignons par $f^\pm$ le coefficient d'activité moyen relatif aux concentrations molaires, le coefficient de partage moyen P a pour expression :

$$P = \frac{c_n(f^\pm)_n}{c_e(f^\pm)_e}.$$

C'est cette grandeur que nous avons évaluée en déterminant la concentration du sel présent dans chaque phase à l'équilibre.

Pour le bromure de potassium la méthode utilisée a été la suivante : nous avons amené à l'équilibre de partage un certain volume de solution aqueuse de KBr 1 M et un volume égal de nitrobenzène. Après séparation des phases, nous avons agité avec un même volume d'eau la phase nitrobenzène pour en extraire tout le bromure de potassium. Nous avons alors mesuré, au photomètre de flamme, la quantité de potassium contenue dans cet extrait. Le bromure de potassium étant très peu soluble dans le nitrobenzène, les mesures sont très délicates. Nous pouvons seulement dire que la concentration en potassium de la phase nitrobenzène étudiée est inférieure à 10^{-6} M. Le coefficient de partage P(KBr) est plus petit que 10^{-6} .

En procédant de façon analogue, nous avons amené à l'équilibre de partage les solutions dans le nitrobenzène des bromures d'alkyl-triméthyl-ammonium étudiés avec un égal volume d'eau. Nous avons mesuré la quantité de sel présent dans chaque phase en y dosant les ions Br^- qu'elle contenait. Pour cela nous avons fait une pile de concentration avec la

solution à doser et une solution du même corps dans la même phase, dont la concentration était connue.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Concentration de la solution initiale	c_n/c_e
Bromure de lauryl-triméthyl-ammonium $C_{12}Br$	$5 \cdot 10^{-3}$ M	$\frac{2,2 \cdot 10^{-3}}{2,8 \cdot 10^{-3}} = 0,77$
	$2,2 \cdot 10^{-3}$ M	$\frac{0,7 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 0,47$
	$1 \cdot 10^{-3}$ M	$\frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{5,6 \cdot 10^{-4}} = 0,77$
	$5 \cdot 10^{-4}$ M	$\frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{3,4 \cdot 10^{-4}} = 0,47$
	$2,2 \cdot 10^{-4}$ M	$\frac{0,8 \cdot 10^{-4}}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 0,57$
	$1,05 \cdot 10^{-4}$ M	$\frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{7,2 \cdot 10^{-5}} = 0,46$
	$1 \cdot 10^{-4}$ M	$\frac{3,2 \cdot 10^{-5}}{6,8 \cdot 10^{-5}} = 0,47$
Bromure de myristyl-triméthyl-ammonium $C_{14}Br$	$1 \cdot 10^{-4}$ M	$\frac{7 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-5}} \sim 2,3$
Bromure de cétyl-triméthyl-ammonium $C_{16}Br$	$1 \cdot 10^{-4}$ M	$\frac{9,4 \cdot 10^{-5}}{0,6 \cdot 10^{-5}} \sim 15$

Nous avons admis que pour les plus faibles concentrations étudiées les coefficients d'activité étaient égaux à 1. Dans ces conditions nous avons pris, comme valeur du coefficient de partage P de $C_{12}Br$, la valeur 0,5.

Il était nécessaire de connaître également la répartition des ions Br^- , K^+ et R^+ quand nous amenions à l'équilibre de partage une solution aqueuse de KBr et une solution de RBr dans le nitrobenzène.

Étant donnée la très faible valeur du coefficient de partage de KBr, nous pouvons admettre que la quantité d'ions K^+ présents dans la phase nitrobenzène est négligeable. Si de plus, la concentration en KBr est grande devant celle en RBr, la quantité d'ions à longue chaîne présents dans la phase aqueuse sera aussi négligeable. C'est ce que nous avons vérifié expérimentalement en dosant, comme précédemment, au moyen d'une pile de concentration, la quantité de Br^- dans chaque phase, une fois l'équilibre de partage établi. En effet, en agitant une solution aqueuse de KBr 1 M avec une solution dans le nitrobenzène de $C_{12}Br$ $5 \cdot 10^{-3}$ M, nous n'avons pas obtenu de f.é.m. appréciable pour la pile de concentration constituée en opposant la solution de $C_{12}Br$ initiale et la phase nitrobenzène obtenue après agitation avec la phase aqueuse.

Connaissant les coefficients de partage des deux sels on peut théoriquement prévoir cette répartition.

Nous appelons c_{xn} et c_{xe} les concentrations en ions x , respectivement dans le nitrobenzène et dans l'eau. En exprimant qu'il n'y a pas d'ions K^+ dans la phase nitrobenzène, que l'électroneutralité est respectée dans chaque phase, que le coefficient de partage du bromure d'alkyl-triméthyl-ammonium a la valeur définie plus haut, et que les volumes de chaque phase sont égaux, nous aboutissons au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} c_{Brn} = c_{Rn} \\ c_{Bre} = c_{Re} + c_{Ke} \\ \frac{c_{Brn}c_{Rn}(f^\pm)_n^2}{c_{Bre}c_{Re}(f^\pm)_e^2} = P^2 \end{cases} \quad (3)$$

En posant

$$P \frac{(f^\pm)_e}{(f^\pm)_n} = P',$$

on tire de (3) :

$$c_{Rn}^2 = P'^2(c_{Re} + c_{Ke})c_{Re} \quad (4)$$

Soit c_{in} la concentration initiale en RBr dans la phase nitrobenzène.

$$c_{Rn} = c_{in} - c_{Re};$$

en portant cette valeur dans (4), on obtient :

$$(1 - P'^2)c_{Re}^2 - (2c_{in} + P'^2c_{Ke})c_{Re} + c_{in}^2 = 0.$$

La résolution de cette équation donne pour valeur de c_{Re} :

$$c_{Re} = \frac{2c_{in} + P'^2c_{Ke}}{2(1 - P'^2)} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{1 - P'^2}{\left(1 + \frac{P'^2c_{Ke}}{2c_{in}}\right)^2}} \right].$$

Le terme fractionnaire contenu sous le radical est très petit devant 1. En effet, pour une concentration initiale en $C_{12}Br$ égale à $5 \cdot 10^{-3}$ M et une concentration en KBr 1 M, sa valeur est environ $\frac{1}{900}$.

On peut donc écrire :

$$c_{Re} \approx \frac{c_{in}^2}{2c_{in} + P'^2c_{Ke}}.$$

Il en résulte :

$$\frac{c_{Re}}{c} \approx \frac{1}{2 + P'^2 \frac{c_{Ke}}{c_{in}}}.$$

Si l'ion alkyl-triméthyl-ammonium est C_{12}^+ , on obtient :

$$\frac{c_{Re}}{c_{in}} = 2 \cdot 10^{-2},$$

quand $c_{Ke} = 1$ M et $c_{in} = 5 \cdot 10^{-3}$ M.

S'il s'agit de C_{14}^+ ou de C_{16}^+ , ce rapport a respectivement pour valeur 10^{-3} et $2 \cdot 10^{-4}$.

Nous pouvons donc admettre, dans la mesure où la concentration en KBr est suffisamment grande devant la concentration en RBr, que les ions K^+ sont

pratiquement limités à la phase aqueuse tandis que les ions R^+ demeurent presque exclusivement dans la phase nitrobenzène.

Cas des sels incomplètement dissociés.

Les résultats ci-dessus sont valables seulement parce que la dissociation des sels peut être considérée comme complète dans les deux phases, dans le domaine de concentrations considéré. Ce n'est pas le cas général. Nous exposerons maintenant, d'après SHEDLOVSKY ⁽³¹⁾, comment la dissociation incomplète possible du soluté dans les deux phases, modifie la valeur du coefficient de partage défini par NERNST.

Soit une substance AB à l'état moléculaire. Son coefficient de partage S entre deux phases 1 et 2 est donné par la loi de NERNST. Il a pour valeur :

$$S = \frac{c_{m1}f_{m1}}{c_{m2}f_{m2}} = e^{\frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{RT}}$$

c_m désignant la concentration en molécules AB, f_m le coefficient d'activité, μ^0 le potentiel chimique standard.

Cette substance se dissocie suivant l'équation :



La constante de dissociation relative à cet équilibre est :

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}. \quad (5)$$

Si l'on appelle α le coefficient de dissociation, c la concentration de la solution, $f^\pm$ le coefficient d'activité moyen des ions, l'équation (5) donne pour la phase 1 :

$$K_1 = \frac{(c_1\alpha_1f_1^\pm)^2}{c_1(1-\alpha_1)f_{m1}}, \quad (6)$$

pour la phase 2 :

$$K_2 = \frac{(c_2\alpha_2f_2^\pm)^2}{c_2(1-\alpha_2)f_{m2}}. \quad (7)$$

La condition d'équilibre de la portion non ionisée du soluté s'écrit :

$$S = \frac{c_1(1-\alpha_1)f_{m1}}{c_2(1-\alpha_2)f_{m2}},$$

ou encore, en tenant compte de (6) et (7) :

$$S = \frac{K_2(c_1\alpha_1f_1^\pm)^2}{K_1(c_2\alpha_2f_2^\pm)^2}. \quad (8)$$

Si l'on appelle P_0 le coefficient de partage limite pour le soluté total à dilution infinie, on tire de (8) :

$$P_0^2 = \frac{(c_1\alpha_1f_1^\pm)^2}{(c_2\alpha_2f_2^\pm)^2} = S \frac{K_1}{K_2}; \quad (9)$$

en effet, l'ionisation étant alors complète, α et $f^\pm$ tendent vers 1.

Si l'on désigne par $P = \frac{c_1}{c_2}$ le coefficient de partage total, c'est-à-dire la grandeur qu'on obtient en mesurant analytiquement la quantité de substance contenue dans chaque phase, on peut déduire de ce qui précède une expression de P en fonction de P_0 . En effet on peut remplacer, dans l'expression (9), $(c_1\alpha_1f_1^\pm)^2$ par sa valeur tirée de (6) :

$$(c_1\alpha_1f_1^\pm)^2 = K_1c_1(1-\alpha_1)f_{m1}.$$

On obtient alors pour valeur de P_0^2 :

$$P_0^2 = \frac{K_1c_1(1-\alpha_1)f_{m1}}{c_2^2\alpha_2^2f_2^{\pm 2}}$$

d'où l'on tire :

$$P = \frac{c_1}{c_2} = \frac{P_0^2c_2\alpha_2^2f_2^{\pm 2}}{K_1(1-\alpha_1)f_{m1}}. \quad (10)$$

Si l'une des phases est l'eau (phase 2 par exemple) l'expression se simplifie. En effet on peut admettre que le sel partagé est entièrement dissocié dans l'eau et $\alpha_2 = 1$. En supposant de plus que les concentrations sont suffisamment petites pour que l'on puisse écrire que f_{m1} est égal à 1, l'équation (10) s'écrit :

$$P = \frac{P_0^2c_2f_2^{\pm 2}}{K_1(1-\alpha_1)},$$

ou encore :

$$P = \frac{P_0^2c_2f_2^{\pm 2}}{K_1} \left(1 + \frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} \right).$$

En remplaçant $(1-\alpha_1)$ par sa valeur tirée de (6), KARPEN et RANGLES ⁽¹⁷⁾ ont abouti à l'expression :

$$P = P_0 \frac{f_2^\pm}{f_1^\pm} + P_0^2 \frac{c_2f_2^{\pm 2}}{K_1}.$$

Dans le domaine de concentrations où les coefficients d'activité moyens tendent vers 1, P est donné par l'expression simple suivante :

$$P = P_0 \left(1 + P_0 \frac{c_2}{K_1} \right).$$

Pour un système donné, P augmente avec la concentration du sel en phase aqueuse.

V. — Modes de raisonnement.

L'étude des phénomènes d'adsorption qui peuvent se produire à l'interface de deux solvants non miscibles nous ayant montré que ceux-ci ne pouvaient être responsables d'une différence de potentiel permanente entre deux phases, nous allons examiner maintenant quelle peut être l'origine de la f.é.m. des piles à phases liquides.

Une pile à phases liquides est essentiellement constituée par deux compartiments I et II comportant l'un et l'autre deux phases non miscibles en contact, chacune contenant des ions, φ_1 et φ'_1 d'une part, φ_2 et φ'_2 d'autre part (voir par exemple fig. 7). Nous supposons d'abord, pour simplifier, que la jonction des deux phases φ'_1 et φ'_2 se fait sans amener de perturbations dans le système.

Or nous savons, d'après NERNST, que deux phases non miscibles en contact sont le siège d'un phénomène de distribution, c'est-à-dire que les substances qui les composent se « distribuent » de telle sorte que le système atteigne un état d'équilibre, tel que la variation d'enthalpie libre correspondant au transfert d'une molécule d'une phase dans l'autre soit nulle. Si ces phases contiennent une ou plusieurs substances pouvant se dissocier en ions, ce phénomène de distribution conduit à l'établissement d'une différence de potentiel de GALVANI entre les deux phases. En effet si un électrolyte se « partage » entre deux phases pour lesquelles ses ions ont des affinités différentes, les ions d'un certain type ont tendance à

s'accumuler dans une phase. Cette accumulation étant impossible (électronéutralité), il s'établira entre les deux phases une différence de potentiel électrique telle que, à l'équilibre, la tendance de tous les types d'ions à passer d'une phase à l'autre soit la même. Le travail de passage d'une charge positive dans un sens est alors égal au travail de passage d'une charge négative dans l'autre sens.

On admet l'existence à l'interface d'une double couche électrochimique dont nous n'avons pas pour propos d'étudier la structure. KAHLWEIT et STREHLLOW⁽¹⁵⁾ ont essayé d'obtenir indirectement des renseignements sur la structure d'une telle double couche à l'interface eau-quinoléine. Les mesures sont très délicates, restent imprécises et ces auteurs ont seulement pu conclure que la double couche était sans doute essentiellement ionique (*).

Nous devons alors examiner à quelles conditions l'ensemble des deux compartiments 1 et 2 peut donner lieu à une f.é.m., c'est-à-dire constituer véritablement une pile. Supposons les bornes de la pile réunies par l'intermédiaire d'un appareil de mesure. Nous constaterons l'existence d'une f.é.m. si le passage d'un Faraday à travers le circuit de la pile, dans un sens convenable, correspond à une libération d'énergie. L'existence d'une f.é.m. suppose donc que le travail de passage d'un Faraday soit différent à chacune des interfaces. Les facteurs susceptibles d'introduire, dans une pile à phases liquides, une dissymétrie provoquant une différence de ce travail de passage sont :

- a) la concentration des ions,
- b) la nature des ions,
- c) la nature des solvants.

Nous examinerons dans la suite, dans quelques cas particuliers simples, à quelles conditions ces différents facteurs peuvent effectivement être à l'origine de la f.é.m.

1. ÉTUDE DE L'ORIGINE DE L'ÉNERGIE D'UNE PILE.

Pour évaluer la f.é.m. d'une pile et mettre en évidence l'origine de l'énergie qu'elle transforme en énergie électrique, nous procéderons successivement de deux façons.

1^{er} mode de raisonnement.

Nous établirons le bilan énergétique correspondant au passage d'une charge d'un Faraday dans le circuit de la pile. Nous écrirons que le travail électrique correspondant au passage d'un Faraday, de gauche à droite par exemple, dans le circuit extérieur d'une pile de f.é.m. $(E_2 - E_1)$, $\bar{v} = (E_2 - E_1) F$, est égal,

(*) Voir aussi VERWEY⁽³⁵⁾.

au signe près, au travail osmotique correspondant au passage de la même charge transportée par les ions à l'intérieur de la pile du compartiment 2 au compartiment 1, si l'opération est effectuée réversiblement. Schématiquement toutes les piles que nous avons constituées sont composées de deux compartiments 1 et 2 séparés par un robinet (voir fig. 7). Chacun d'eux comprend une phase nitro-

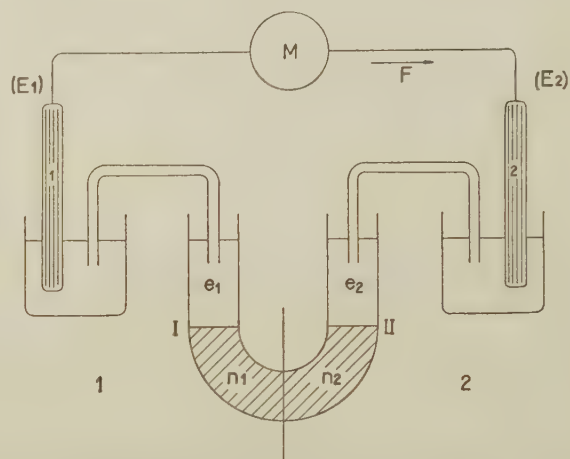


Fig. 7. — Schéma d'une pile et de son dispositif de mesure.
1, 2: électrodes réversibles identiques;
 e_1, e_2 : phases aqueuses;
 n_1, n_2 : phases non aqueuses; I et II: interfaces;
M: appareil de mesure.

benzène n et une phase aqueuse e , en contact aux interfaces I et II. Chaque phase aqueuse est reliée à la solution saturée de KCl dans laquelle plonge une électrode réversible (*) par un pont que nous considérons comme inerte, c'est-à-dire que le transport d'une charge par ce pont ne met en jeu aucun travail. D'autre part les intermédiaires entre les phases aqueuses et l'appareil de mesure étant identiques dans chaque compartiment, nous n'introduirons pas dans notre calcul le travail correspondant au passage de la charge de l'électrode réversible à la solution saturée de KCl. Nous tiendrons compte seulement du travail osmotique W correspondant au transport de la charge de la phase aqueuse e_2 à la phase aqueuse e_1 .

La f.é.m. d'une pile est alors donnée par l'expression :

$$E_2 - E_1 = - \frac{W}{F}. \quad (11)$$

Le terme W comporte le travail nécessaire au transport de la charge :

(*) Remarquons que ces électrodes ne jouent aucun rôle dans le phénomène étudié. Leur seule raison d'être est de permettre le passage d'un type de conduction ionique à un type de conduction électronique qui seul permet d'effectuer une mesure.

- a) à l'intérieur de chaque phase aqueuse : W_{aq} ,
- b) aux interfaces : W_{int} ,
- c) à la jonction des phases nitrobenzène : W_{diff} .

a) A l'intérieur des phases aqueuses, homogènes (puisqu'elles ont été amenées préalablement à l'équilibre de partage avec les phases nitrobenzène), il n'y a pas de travail à fournir pour transporter une charge, donc $W_{aq} = 0$.

b) Il n'en est pas de même aux interfaces. Il y règne un équilibre, ce qui signifie que le passage de l'ensemble d'un ion positif et d'un ion négatif d'une phase à l'autre, dans le même sens, se fait sans variation d'enthalpie libre. Les travaux de passage de chaque ion en sens opposé sont donc égaux. Le transport du Faraday peut se faire indifféremment par un ion négatif qui passe de l'eau au nitrobenzène, par exemple, ou par un ion positif qui passe du nitrobenzène à l'eau. Puisque le travail de passage est le même dans chaque cas, on peut raisonner indifféremment, pour tout ce qui concerne l'énergétique, sur l'un ou l'autre ion.

Par exemple, pour le passage d'un ion négatif de l'eau dans le nitrobenzène dans le compartiment 2, il faut fournir un travail égal à :

$$\mu_n^{0-} + RT \ln a_{n2}^- - \mu_e^{0-} - RT \ln a_{e2}^-.$$

Pour le passage d'un ion négatif du nitrobenzène dans l'eau dans le compartiment 1, il faut fournir de même un travail égal à :

$$\mu_e^{0-} + RT \ln a_{e1}^- - \mu_n^{0-} - RT \ln a_{n1}^-.$$

La somme des travaux nécessaires pour faire passer une charge négative à travers l'interface II de la phase e_2 à la phase n_2 et à travers l'interface I de la phase n_1 à la phase e_1 est donc au total :

$$W_{int} = RT \ln \frac{a_{n2}^-}{a_{e2}^-} \times \frac{a_{e1}^-}{a_{n1}^-}.$$

c) A la jonction des phases nitrobenzène, la charge n'est pas transportée indifféremment par les divers types d'ion présents, puisque la charge transportée par chaque ion est proportionnelle à sa mobilité électrique et à sa concentration. Le travail de diffusion à la jonction des phases nitrobenzène, W_{diff} , est exprimé à partir de la relation d'HENDERSON :

$$W_{diff} = \int_2^1 \sum_i t_i d \ln a_i.$$

Nous l'explicitons dans chaque cas particulier.

2^e mode de raisonnement.

Nous pouvons considérer que la f.é.m. de la pile est la somme des différences de potentiel existant à

chaque interface. Les intermédiaires entre les phases aqueuses et l'appareil de mesure sont identiques dans chaque compartiment, et les ponts de gélose qui relient les phases aqueuses de la pile aux solutions de KCl dans lesquelles plongent les électrodes suppriment pratiquement toute différence de potentiel de diffusion à ce niveau. Nous admettrons donc que la f.é.m. de la pile ($E_2 - E_1$) est égale à la différence de potentiel entre les phases aqueuses ($E_{e2} - E_{e1}$). Il s'ensuit que :

$$(E_2 - E_1) = (E_{e2} - E_{n2}) + (E_{n2} - E_{n1}) + (E_{n1} - E_{e1}).$$

La différence de potentiel ($E_{n2} - E_{n1}$) est une simple différence de potentiel de jonction, qu'on évalue par des méthodes classiques, mais il faut définir la différence de potentiel existant entre deux phases en contact, appelée, suivant les auteurs, différence de potentiel de distribution ou différence de potentiel interfacial thermodynamique.

Si la dissociation est complète dans les deux phases, on peut obtenir la valeur de cette différence de potentiel en écrivant que, à l'équilibre, il y a égalité des potentiels électrochimiques des ions dans chaque phase.

Pour un cation, on écrira :

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_n^+ &= \mu_n^{0+} + RT \ln a_n^+ + FE_n = \bar{\mu}_e^+ \\ &= \mu_e^{0+} + RT \ln a_e^+ + FE_e. \end{aligned}$$

Pour un anion :

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_n^- &= \mu_n^{0-} + RT \ln a_n^- - FE_n = \bar{\mu}_e^- \\ &= \mu_e^{0-} + RT \ln a_e^- - FE_e. \end{aligned}$$

Nous en déduisons que la différence de potentiel entre chaque phase, due au phénomène de distribution, est donnée par :

$$(E_n - E_e) = \frac{1}{2F} \left[(\mu_n^{0-} - \mu_e^{0-}) - (\mu_n^{0+} - \mu_e^{0+}) + RT \ln \frac{a_n^-}{a_e^-} \times \frac{a_e^+}{a_n^+} \right]. \quad (12)$$

On peut aussi exprimer $E_n - E_e$ en fonction des grandeurs relatives à un seul type d'ion ce qui donne :

$$(E_n - E_e) = \frac{1}{F} \left[(\mu_e^{0+} - \mu_n^{0+}) + RT \ln \frac{a_e^+}{a_n^+} \right],$$

ou

$$(E_n - E_e) = \frac{1}{F} \left[(\mu_n^{0-} - \mu_e^{0-}) + RT \ln \frac{a_n^-}{a_e^-} \right].$$

La somme des différences de potentiel aux interfaces I et II exprimée en fonction des grandeurs relatives au seul ion négatif est alors :

$$(E_{e2} - E_{n2}) + (E_{n1} - E_{e1}) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{e1}^-}{a_{n1}^-} \times \frac{a_{n2}^-}{a_{e2}^-},$$

ce qui est conforme au résultat précédemment obtenu.

2. ÉTUDE DU MÉCANISME DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE.

Les considérations précédentes nous permettent de déterminer d'où vient l'énergie des piles mais elles ne nous donneront aucun renseignement sur leur mécanisme de fonctionnement. En effet les expressions ci-dessus sont valables quel que soit l'ion qui transporte la charge. Seule l'analyse du processus de diffusion de chaque type d'ion pourra nous indiquer quels sont les ions qui transportent effectivement les charges d'un compartiment à l'autre.

Soit N_i le nombre d'ions i passant d'une phase aqueuse à l'autre par l'intermédiaire des phases nitrobenzène, à travers une section du tube pendant l'unité de temps. On peut définir une grandeur, τ_i , qui joue le rôle d'un nombre de transport, telle que :

$$\tau_i = \frac{N_i}{N_i + N_j + \dots}$$

Si τ est voisin de 1 pour un des types d'ions, cela signifiera que le passage des charges sera pratiquement assuré par ce seul type d'ion; ainsi mettrons-nous en évidence un phénomène de « sélection ». Or N_i est proportionnel à la concentration et à la vitesse de passage de l'ion considéré. Nous pouvons écrire :

$$N_i = kv_i c_i.$$

Cette vitesse v_i résulte de l'action antagoniste de la force motrice agissant sur l'ion et des forces de frottement entre l'ion et les molécules du solvant, qui dépendent de la dimension de l'ion et de la viscosité du solvant. On peut l'exprimer par la relation :

$$v_i = \frac{\text{force motrice}}{\text{coefficient de frottement}}.$$

A l'équilibre, la force motrice agissante est la même pour chaque type d'ion. τ ne variera donc d'un ion à l'autre que par les facteurs coefficient de frottement et concentration. Nous devons donc dans chaque cas apprécier l'importance du coefficient de frottement et déterminer quelle est la concentration qui régit le processus de diffusion.

VI. — Piles à « effet de concentration ».

La dissymétrie qui est à l'origine de la f.é.m. de toutes les piles de ce type est une différence de concentration du ou des sels contenus dans les deux compartiments qui constituent la pile. Nous nous limiterons, pour simplifier, à l'étude de sels binaires monovalents ayant un ion commun que nous supposerons entièrement dissociés.

1^{er} CAS : DEUX SELS DONT LES SOLUBILITÉS DANS CHAQUE PHASE SONT TRÈS DIFFÉRENTES SONT « PARTAGÉS » ENTRE LES DEUX PHASES.

L'un des sels, un bromure d'alkyl-triméthylammonium R^+Br^- , dont les deux ions ont une affinité très différente pour chaque solvant, est très soluble dans le nitrobenzène. L'autre, KBr, est très soluble dans la phase aqueuse. Le second est en grand excès par rapport au premier.

Rappelons que l'étude du coefficient de partage de ces sels, relatée dans un chapitre précédent, nous indique que, dans ces conditions, les ions K^+ demeurent presque entièrement dans la phase aqueuse et les ions R^+ presque exclusivement dans la phase nitrobenzène, tandis que les ions Br^- sont répartis dans les deux phases, de sorte que toutes les piles de ce type peuvent être schématisées par la figure 8. Pratiquement, à l'équilibre, les phases aqueuses sont des solutions de KBr, les phases nitrobenzène, des solutions de RBr.

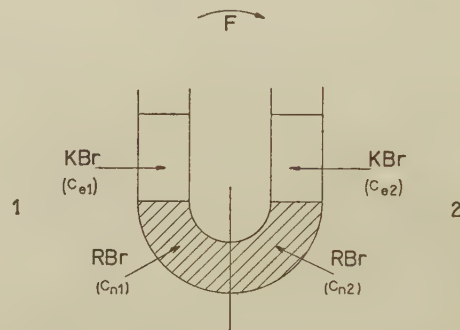


Fig. 8. — Schéma d'une pile du 1^{er} cas.
 c_{e1} , c_{e2} : concentration en KBr dans les phases aqueuses 1 et 2;
 c_{n1} , c_{n2} : concentration en RBr dans les phases non aqueuses 1 et 2.

1. La concentration en RBr est la même dans toute la phase nitrobenzène et les concentrations en KBr sont différentes dans chaque compartiment.

Les couples de solutions servant à constituer les piles sont obtenus par agitation d'une même solution de $C_{12}Br$ dans le nitrobenzène, de concentration $5.10^{-5} M$, avec des solutions aqueuses de KBr de concentrations variées. Les résultats des mesures figurent dans le tableau ci-dessous. Le pôle négatif est du côté de la solution la plus diluée.

Les valeurs obtenues sont proches des valeurs calculées par la formule de NERNST.

Pour déterminer d'où vient l'énergie de cette pile, il suffit d'évaluer les différents termes dont se compose le travail osmotique précédemment défini.

Les concentrations en KBr étant assez grandes devant celles en RBr, l'expérience et le calcul montrent que, à l'équilibre, les concentrations en

Concentration de la solution de $C_{12}Br$ dans le nitrobenzène	Concentrations des solutions aqueuses de KBr		F.é.m. mesurée (en mV)	F.é.m. calculée (en mV)
	compartiment 1	compartiment 2		
$5 \cdot 10^{-5} M$	$1 \cdot 10^{-4} M$	$1 \cdot 10^{-3} M$	46,5	57,4
	$5 \cdot 10^{-4} M$	$5 \cdot 10^{-3} M$	56	56,6
	$1 \cdot 10^{-3} M$	$5 \cdot 10^{-3} M$	37,5	39,4
	$1 \cdot 10^{-3} M$	$1 \cdot 10^{-2} M$	55,5	56

RBr sont pratiquement identiques dans les compartiments 1 et 2. Il s'ensuit que W_{int} se réduit à :

$$W_{int} = RT \ln \frac{a_{e1}^-}{a_{e2}^-}.$$

D'autre part, la phase nitrobenzène peut être considérée comme homogène et $W_{diff} = 0$.

Nous déduisons de l'équation (11) que la f.é.m. de cette pile que nous appellerons, dans la suite, pile du type 1, est :

$$E_2 - E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{e1}^-}{a_{e2}^-},$$

ou encore :

$$E_2 - E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{e1}^- f_{e1}^-}{c_{e2}^- f_{e2}^-}.$$

Les ions C_{12}^+ étant pratiquement limités à la phase nitrobenzène, nous pouvons écrire que

$$c_{e1}^- = c_{e1} (KBr); \quad c_{e2}^- = c_{e2} (KBr).$$

Si les concentrations utilisées appartiennent au domaine dans lequel la loi de DEBYE et HÜCKEL est valable, on peut écrire :

$$E_2 - E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{e1} (KBr) f_{e1}^\pm}{c_{e2} (KBr) f_{e2}^\pm}. \quad (13)$$

Nous avons porté dans la dernière colonne du tableau les f.é.m. calculées d'après l'équation (13). On voit que l'accord entre les valeurs mesurées et calculées est très satisfaisant, sauf pour la première pile. Ce dernier point est lié au fait qu'on ne peut plus considérer que la concentration des solutions aqueuses en KBr est grande par rapport à la concentration des phases nitrobenzène en RBr; les approximations que nous avons faites ne sont plus valables dans ce cas.

L'énergie de la pile provient donc de la différence de concentration en KBr dans les phases aqueuses (*). D'après le signe de la f.é.m. mesurée, on pourrait

(*) Notons que si l'on supprimait les phases non aqueuses, les deux phases aqueuses venant alors directement au contact, la f.é.m. se réduirait à une différence de potentiel de diffusion.

penser qu'il s'agit soit d'une pile de concentration dont les électrodes acceptent des ions positifs soit d'une pile de membrane qui laisse passer les ions négatifs. L'étude du mécanisme de fonctionnement de la pile, qui nous renseigne sur la manière dont s'opère la « sélection », nous permettra de conclure.

Suivant la méthode indiquée plus haut, nous comparerons les valeurs de τ , pour chacun des ions et nous en déduirons le ou les types d'ions participant préférentiellement au transport.

Nous avons déjà vu que, à l'équilibre, la force motrice est la même pour chaque type d'ion. Étant donnés les diamètres des ions K^+ , R^+ , Br^- , les coefficients de frottement respectifs de ces ions sont au plus dans un rapport de 1 à 2. Mais le facteur concentration diffère considérablement suivant le type d'ion.

En effet nous avons vu que la répartition des ions entre les deux solvants pour lesquels les ions ont des « affinités » différentes, respecte l'électroneutralité de chaque phase. A l'équilibre, cette électroneutralité est assurée au prix d'une dépense d'énergie minimale. Ceci a pour conséquence que les ions K^+ restant de préférence dans la phase aqueuse, les ions R^+ dans la phase non aqueuse, les concentrations de ces ions sont très différentes suivant qu'il s'agit de la phase aqueuse ou de la phase nitrobenzène. Si nous cherchons alors à déterminer quelle est la concentration qui régit le phénomène de diffusion que nous analysons, nous remarquons que le nombre d'ions K^+ , par exemple, se présentant pour traverser l'interface dans le sens eau-nitrobenzène, est proportionnel à la concentration des ions K^+ dans l'eau. Mais le nombre d'ions traversant effectivement l'interface est proportionnel à la concentration des ions K^+ dans le nitrobenzène. En effet, le rapport des concentrations de l'ion K^+ dans les deux phases devant être maintenu, à cause du phénomène de distribution, les ions ne traverseront l'interface que s'ils peuvent remplacer un ion qui aura quitté le voisinage de l'interface, pour passer d'un milieu plus concentré à un milieu moins concentré, par un processus de diffusion dont le débit dépend de la concentration de l'ion dans le

nitrobenzène. C'est le processus le plus lent qui impose le régime de diffusion.

Quand nous ouvrons le robinet du tube en U, après avoir relié les bornes de la pile par un circuit quelconque, les concentrations c_{Kn} et c_{Re} étant très faibles, il y aura très peu d'ions K^+ et R^+ qui traverseront l'interface dans l'unité de temps. Les ions Br^- passeront à travers l'interface en beaucoup plus grand nombre et τ_{Br} sera voisin de 1.

Le phénomène de distribution a donc dans ce cas pour conséquence que, statistiquement, le transport des charges est assuré pratiquement par les seuls ions Br^- , ce qui confère à l'ensemble phase nitrobenzène-interfaces, des propriétés de « sélectivité », habituellement caractéristiques d'une membrane. La pile peut donc être appelée « pile de membrane ».

Nous avons vérifié qu'il s'agissait bien d'une pile de membrane de la façon suivante : au lieu de réunir les phases aqueuses de la pile étudiée à l'appareil de mesure par l'intermédiaire de ponts de gélose saturée de KCl, d'une solution de KCl saturée et d'une électrode réversible, nous y avons plongé directement des électrodes d'argent bromuré, c'est-à-dire des électrodes susceptibles d'échanger des ions Br^- . Nous trouvons alors une f.é.m. inférieure à 1 mV.

Le passage d'un Faraday de 1 à 2 à l'extérieur de la pile (fig. 9) correspond à la disparition d'un ion Br^- dans la phase e_1 et à l'apparition d'un ion Br^- dans la phase e_2 . L'électroneutralité ne peut être rétablie dans chacune des phases e_2 et e_1 que par passage d'un Br^- de 2 en 1, à travers la phase nitrobenzène puisque, seuls, les ions Br^- sont susceptibles de traverser la « membrane ». Le travail thermodynamique correspondant est donc nul.

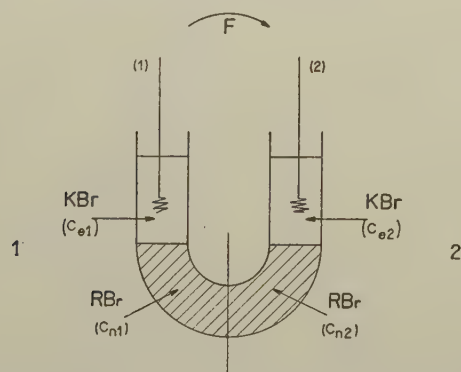


Fig. 9. — Schéma d'une pile du 1^{er} cas (type 1) et son dispositif de mesure au moyen d'électrodes d'argent bromuré.

Ces résultats confirment et justifient certaines conclusions du travail purement théorique de LANGE et SCHÜCKER (19).

2. La concentration en KBr est la même dans chaque phase aqueuse et les concentrations en RBr (phase nitrobenzène) sont différentes dans chaque compartiment.

Les couples de solutions servant à constituer les piles de ce type ont toujours été obtenus par agitation d'une solution aqueuse molaire de KBr avec des solutions dans le nitrobenzène de différents sels à des concentrations variées. Nous avons réalisé des séries de piles comprenant toujours le même couple (correspondant à la concentration la plus élevée), opposé successivement à des couples de concentration variable, et nous avons tracé, pour chaque série, une courbe où la f.é.m. de la pile est portée en fonction du logarithme de la concentration variable. Nous avons ainsi étudié le bromure de lauryl-triméthyl-ammonium $C_{12}Br$, le bromure de myristyl-triméthyl-ammonium $C_{14}Br$, le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium $C_{16}Br$ (fig. 10, 11 et 12).

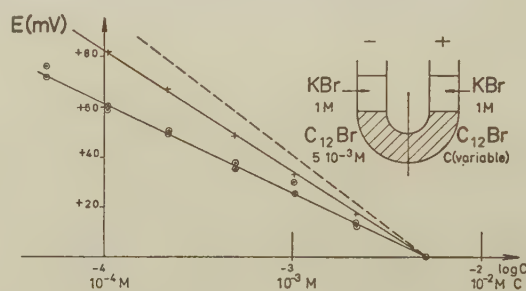


Fig. 10. — Pile du 1^{er} cas (type 2).

Solvants : nitrobenzène, eau.

Solutés : bromure de lauryl-triméthyl-ammonium $C_{12}Br$, KBr.

F.é.m. : E (mV) en fonction de $\log c$.

c : concentration initiale en $C_{12}Br$, dans le nitrobenzène (compartiment de droite).

○ : jonction par la voie du robinet.

× : jonction par pont à lauryl-sulfate de lauryl-triméthyl-ammonium.

--- Loi de NERNST.

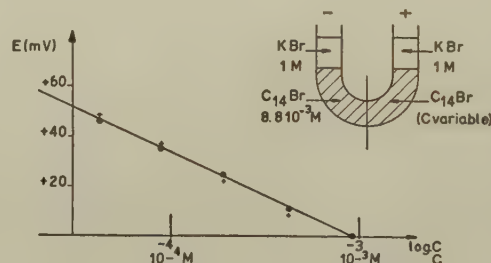


Fig. 11. — Pile du 1^{er} cas (type 2).

Solvants : nitrobenzène, eau.

Solutés : bromure de myristyl-triméthyl-ammonium $C_{14}Br$, KBr.

F.é.m. : E (mV) en fonction de $\log c$.

c : concentration initiale en $C_{14}Br$ dans le nitrobenzène (compartiment de droite).

○ : dispositif expérimental habituel.

× : les phases aqueuses sont remplacées par des électrodes d'Ag bromuré plongeant dans le nitrobenzène.

On obtient dans ces trois cas des pentes très comparables, de l'ordre d'une quarantaine de mV pour un rapport de concentration 10, valeur sensiblement plus petite que celle que prévoit la loi de NERNST. Le pôle positif est toujours du côté où la solution dans le nitrobenzène est la plus diluée.

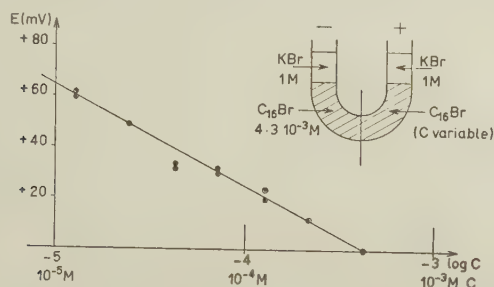


Fig. 12. — Pile du 1^{er} cas (type 2).

Solvants : eau, nitrobenzène.

Solutés : bromure de cétyl-triméthyl-ammonium $C_{16}Br$, KBr .

F.é.m. : E (mV) en fonction de $\log c$.

c : concentration initiale en $C_{16}Br$ dans le nitrobenzène (compartiment de droite).

L'évaluation du travail osmotique, W , précédemment défini nous permettra de déterminer l'origine de l'énergie transformée par la pile en énergie électrique.

Nous pouvons admettre que les concentrations en KBr sont égales dans chaque phase aqueuse puisqu'il ne passe pratiquement pas d'ions K^+ dans la phase nitrobenzène. Il en résulte que :

$$a_{e2}^- = a_{e1}^-,$$

de sorte que le travail de passage d'une charge aux interfaces se réduit à :

$$W_{int} = RT \ln \frac{a_{n2}^-}{a_{n1}^-}.$$

Mais la phase nitrobenzène n'est plus homogène, et il apparaît, au niveau du robinet, une différence de potentiel due à la diffusion. Le travail osmotique correspondant au transfert de la charge de la phase n_2 à la phase n_1 est donnée par l'expression classique :

$$W_{diff} = RT t^- \ln \frac{a_{n1}^-}{a_{n2}^-} + RT t^+ \ln \frac{a_{n2}^+}{a_{n1}^+}.$$

t^- et t^+ étant les nombres de transport des ions Br^- et R^+ dans le nitrobenzène.

La f.é.m. de cette pile que nous appellerons pile du type 2 sera donc :

$$E_2 - E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{n2}^-}{a_{n1}^-} - \frac{RT}{F} t^- \ln \frac{a_{n1}^-}{a_{n2}^-} + \frac{RT}{F} t^+ \ln \frac{a_{n1}^+}{a_{n2}^+},$$

$$E_2 - E_1 = \frac{2RT}{F} t^+ \ln \frac{a_{n1}^+}{a_{n2}^+};$$

en remplaçant les activités par les concentrations, on a :

$$E_2 - E_1 = \frac{2RT}{F} t^+ \ln \frac{c_{n1} f_{n1}^+}{c_{n2} f_{n2}^+}.$$

Dans le domaine de concentrations considéré,

$$f_{n1}^+ = f_{n2}^+ \rightarrow 1$$

et

$$E_2 - E_1 = \frac{2RT}{F} t^+ \ln \frac{c_{n1}}{c_{n2}}. \quad (14)$$

L'expression obtenue pour la f.é.m. de cette pile est celle qu'on peut prévoir à partir de la loi de NERNST, compte tenu d'une différence de potentiel de diffusion à la jonction des deux phases nitrobenzène.

Pour vérifier que l'écart à la loi de NERNST était bien dû à une différence de potentiel de diffusion, nous avons tenté de supprimer cette dernière. Nous avons remplacé la jonction à travers la voie du robinet par une jonction dont les propriétés, en phase nitrobenzène, devaient se rapprocher de celles de la jonction à KCl saturé en phase aqueuse (fig. 13).

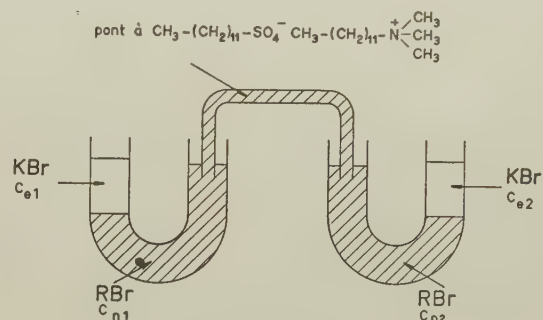
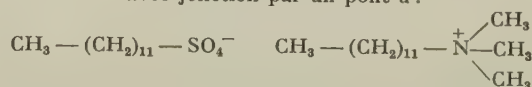


Fig. 13. — Schéma d'une pile du 1^{er} cas (type 2), avec jonction par un pont à :



Pour cela, nous avons immobilisé dans un tube de verre, grâce à un gel de chlorure de polyvinyle, une solution concentrée de lauryl-sulfate de lauryl-triméthyl-ammonium dans le nitrobenzène. Les deux ions de ce sel comportent des chaînes analogues et possèdent probablement des dimensions du même ordre de grandeur, de telle sorte que leurs mobilités doivent être voisines.

Nous avons observé, avec ce dispositif, une nette augmentation de la f.é.m. (fig. 10), ce qui laisse supposer que l'écart à la loi de NERNST est bien dû à une différence de potentiel de diffusion. Mais les valeurs mesurées n'ont jamais atteint les valeurs théoriques que prévoit la loi de NERNST. Ceci est probablement dû au fait que les deux ions utilisés dans la jonction n'ont pas des mobilités identiques.

Nous avons alors essayé de calculer la f.é.m. d'une telle pile.

Pour y parvenir, nous avons tout d'abord tenté de mesurer les nombres de transport des ions Br^- et C_{12}^+ dans le nitrobenzène saturé d'eau par la méthode de HITTORF. Les résultats obtenus ne peuvent être retenus. En effet, la concentration de la solution ne permettant pas un dosage par voie analytique, nous dosions les ions Br^- en faisant une pile de concentration avec la solution électrolysée et une solution étalon. Le procédé s'est avéré inutilisable. D'une part, l'électrolyse modifie le solvant par réduction à la cathode. D'autre part il semble qu'à l'anode, en phase nitrobenzène comme en phase aqueuse, le brome naissant puisse, soit donner des complexes avec le C_{12}Br , soit couper la chaîne par oxydation.

Nous nous sommes donc contenté de calculer approximativement cette f.é.m. en utilisant des données trouvées dans la littérature. L'édition la plus récente des tables de constantes de LANDOLT-BORNSTEIN ne contient pas de données relatives aux ions C_{12}^+ et Br^- dans le nitrobenzène saturé d'eau. Nous avons admis que la mobilité électrique de l'ion Br^- était sensiblement la même dans le nitrobenzène sec et dans le nitrobenzène saturé d'eau (*). Nous avons donc utilisé dans notre calcul la valeur de la conductibilité ionique équivalente limite de l'ion Br^- dans le nitrobenzène sec indiquée dans ces tables de constantes. A 25 °C, elle est égale à 21,6. La conductibilité équivalente limite de C_{12}Br dans le nitrobenzène, évaluée à partir de nos mesures de conductibilité, étant $31,4 \pm 0,2$, nous avons admis pour la conductibilité ionique équivalente limite de l'ion C_{12}^+ la valeur $9,8 \pm 0,2$. En introduisant ces valeurs numériques dans la relation (14), on obtient :

$$E_2 - E_1 = \frac{2RT}{F} \frac{9,8}{31,4} \ln \frac{c_{n1}}{c_{n2}}$$

Par suite de la très faible solubilité de KBr dans le nitrobenzène et de son grand excès dans la phase aqueuse, les concentrations en RBr, à l'équilibre, des phases nitrobenzène sont pratiquement égales aux concentrations avant agitation.

Si le rapport de concentration est égal à 10, la f.é.m. calculée a pour valeur :

$$E_2 - E_1 = + 36 \text{ mV} \pm 3 \text{ mV},$$

ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

(*) Cette hypothèse nous semble légitimée par les résultats suivants : GRIEGER et KRAUSS (11) ont étudié la conductibilité du chlorure d'hexadécyl-pyridinium dans le nitrobenzène et dans le nitrobenzène saturé d'eau à 25 °C. Ils ont trouvé des conductibilités équivalentes limites respectivement égales à 30,9 et à 31,9.

Le signe de la f.é.m. mesurée est inverse du signe observé dans les piles du type 1. Le contenu des phases en contact dans ces deux types de pile est analogue; nous pouvons admettre, comme précédemment, que pratiquement seuls les ions Br^- peuvent quitter la phase non-aqueuse pour passer dans l'eau. L'ensemble phase aqueuse-interface joue alors le rôle d'une électrode, du type électrode de membrane, susceptible d'échanger des ions Br^- .

Pour le vérifier nous avons constitué une série de piles avec les solutions de C_{14}Br dans le nitrobenzène, agitées avec les solutions aqueuses de KBr. Nous remplaçons dans chaque branche la phase aqueuse par une électrode d'argent bromuré plongeant dans la phase nitrobenzène. Les résultats sont portés sur la figure 11. On voit que la coïncidence est satisfaisante. Les phases aqueuses jouent donc bien un rôle sélectif par rapport aux ions Br^- .

3. Les concentrations en KBr sont différentes dans chaque phase aqueuse et restent grandes par rapport aux concentrations en RBr, différentes elles aussi dans chaque compartiment.

Le travail à fournir pour transférer réversiblement une charge d'un Faraday de la phase aqueuse 2 à la phase aqueuse 1 est, comme nous l'avons montré :

$$RT \ln \frac{a_{n2}^-}{a_{e2}^-} \times \frac{a_{e1}^-}{a_{n1}^-} + RT t^- \ln \frac{a_{n1}^-}{a_{n2}^-} - RT t^+ \ln \frac{a_{n1}^+}{a_{n2}^+}.$$

En groupant différemment les termes on aboutit pour la f.é.m. de cette pile, que nous appellerons pile du type 3, à l'expression suivante :

$$E_2 - E_1 = \frac{2RT}{F} t^+ \ln \frac{a_{n1}^+}{a_{n2}^+} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{e1}^-}{a_{e2}^-}.$$

Si l'on remarque que le premier terme correspond à la f.é.m. d'une pile du type 2, le dernier à la f.é.m. d'une pile du type 1, on en conclut que tout se passe comme si une pile du type 3 était formée à partir d'une pile du type 1 et d'une pile du type 2 mises en série.

Cela peut être vu directement si l'on imagine le montage représenté par la figure 14 : les branches 1 et 1' du tube en W constituent une pile du type 1, concentration en RBr constante, concentration en KBr variable. Les branches 2 et 2' correspondent à une pile du type 2, concentration en KBr constante, concentration en RBr variable. Mais l'ensemble se comporte comme une pile du type 3, concentration en KBr et en RBr variable, puisque les effets des deux branches 1' et 2' symétriques, s'annulent.

En résumé, dans les conditions particulières choisies, à savoir, grande différence de solubilité des deux sels et excès de l'un par rapport à l'autre, seuls les ions Br^- peuvent pratiquement s'échanger.

Toutes les piles étudiées se comportent comme des piles de concentration, à membrane ou à électrodes, « parfaitement sélectives ».

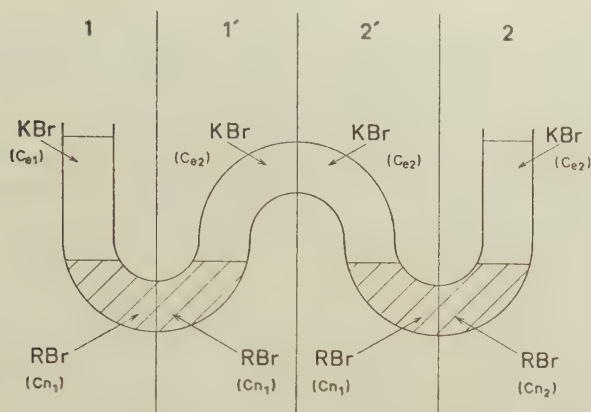


Fig. 14. — Schéma d'une pile du 1^{er} cas (type 3).

2^e CAS : DEUX SELS SONT « PARTAGÉS » ENTRE LES DEUX PHASES. LEURS CONCENTRATIONS ET LEURS SOLUBILITÉS DANS CHAQUE PHASE SONT QUELCONQUES.

Si nous supposons que les sels partagés ont toujours l'ion négatif commun, nous pouvons exprimer W_{int} en fonction des grandeurs relatives à cet ion et écrire :

$$W_{int} = RT \ln \frac{a_{n2}^-}{a_{e2}^-} \times \frac{a_{e1}^-}{a_{n1}^-}.$$

Mais ici les activités de l'ion négatif dans chaque phase sont quelconques et définies à partir de la valeur des coefficients de partage des deux sels. Le travail correspondant au transfert d'une charge dans la phase nitrobenzène ne s'exprime plus simplement parce que les trois types d'ion participent au transfert chacun selon sa mobilité; l'expression de la f.é.m. d'une telle pile est assez complexe.

Nous n'avons pas étudié expérimentalement ce cas dans toute sa généralité, et nous nous sommes contenté d'examiner des piles contenant deux sels de solubilités différentes mais relativement voisines, le lauryl-sulfate de sodium et le bromure de sodium, le second étant en grand excès par rapport au premier. Le lauryl-sulfate de sodium est plus soluble dans la phase nitrobenzène que le bromure de sodium mais l'est beaucoup moins que les bromures d'alkyl-triméthyl-ammonium utilisés jusqu'ici. Pour cette raison, les couples de solutions sont préparés en agitant une solution aqueuse contenant du bromure de sodium et du lauryl-sulfate de sodium avec du nitrobenzène. Nous avons constitué comme précédemment une série de piles en opposant toujours des couples de solutions de concentration variable à un même couple de solutions correspondant à la concentration la plus élevée. La figure 15 donne la courbe

obtenue en portant la f.é.m. en fonction du logarithme de la concentration variable. C'est une droite. Sa pente a le signe contraire de celles précédemment observées. Sa valeur est sensiblement différente puisqu'elle atteint 17 mV pour un rapport de concentration 10.

Dans ce système τ_{Na} sera plus grand que τ_{Br} ou $\tau_{lauryl\ sulfate}$ parce que la concentration en Na^+ dans chacune des phases aqueuse et non aqueuse restera assez grande. Cet ion assurera donc en grande partie le passage des charges.

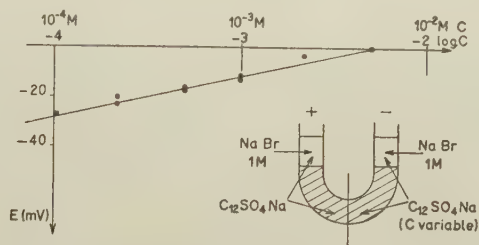


Fig. 15. — Pile du 2^e cas.

Solvants : eau, nitrobenzène.

Solutés : lauryl-sulfate de Na, NaBr.

F.é.m. : E (mV) en fonction de log c.

c : concentration initiale en lauryl-sulfate de Na dans l'eau (compartiment de droite).

Nous exprimerons donc le travail osmotique correspondant au passage d'un Faraday dans le système en fonction des grandeurs relatives à cet ion positif. D'autre part, on peut admettre en première approximation que NaBr étant très soluble dans l'eau, les ions Br^- ne passent pas dans le nitrobenzène et que la jonction y est assurée par les ions Na^+ et lauryl-sulfate seulement.

La f.é.m. de cette pile est donc donnée par :

$$F(E_2 - E_1) = -RT \ln \frac{a_{e2}^+}{a_{n2}^+} \times \frac{a_{n1}^+}{a_{e1}^+} - RT \ln \frac{a_{n1}^-}{a_{n2}^-} - RT \ln \frac{a_{n2}^+}{a_{n1}^+},$$

t'^- et t'^+ étant respectivement les nombres de transport dans le nitrobenzène de l'ion lauryl-sulfate et de l'ion Na^+ .

La concentration de NaBr étant très supérieure à celle du lauryl-sulfate de sodium, nous supposons que :

$$a_{e2}^+ = a_{e1}^+.$$

Il en résulte que :

$$E_2 - E_1 = -\frac{2RT}{F} t'^- \ln \frac{a_{n1}^\pm}{a_{n2}^\pm};$$

cette pile a donc bien un signe inverse de celui des piles à bromures d'alkyl-triméthyl-ammonium étudiées jusqu'ici.

On peut évaluer approximativement la grandeur du nombre de transport de l'ion lauryl-sulfate dans le nitrobenzène à 0,2, c'est-à-dire environ la moitié du nombre de transport de l'ion lauryl-triméthyl-ammonium. De plus, les coefficients de partage des deux sels étant voisins, le rapport $a_{n1}^{\pm}/a_{n2}^{\pm}$ n'est plus égal au rapport des concentrations des solutions avant agitation comme précédemment, mais à un nombre un peu plus petit. Tout ceci explique donc que la f.é.m. des piles à lauryl-sulfate de sodium soit nettement plus faible que celle des piles à bromures d'alkyl-triméthyl ammonium.

Dans ce deuxième cas, chaque interface peut encore être considérée comme une « membrane » puisqu'elle ne laisse pas passer avec la même facilité chaque type d'ions. Mais ces « membranes » ne sont plus « idéales » comme celles des piles traitées dans le premier cas, qui ne permettaient le passage que d'un seul type d'ion.

3^e CAS : UN SEUL SEL DONT LES IONS ONT UNE AFFINITÉ TRÈS DIFFÉRENTE POUR CHAQUE SOLVANT EST PARTAGÉ ENTRE LES DEUX PHASES. LES CONCENTRATIONS SONT DIFFÉRENTES POUR CHAQUE COMPARTIMENT.

Les piles de ce type comportent uniquement du bromure de lauryl-triméthyl-ammonium partagé entre eau et nitrobenzène à des concentrations différentes c_1 et c_2 dans chaque compartiment. Nous avons étudié une série de piles dans lesquelles c_1 variait, tandis que c_2 était maintenue constante.

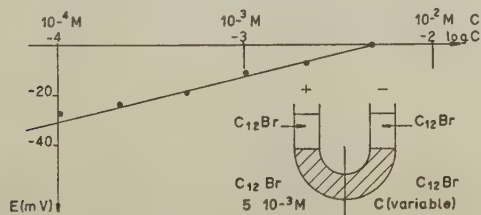


Fig. 16. — Pile du 3^e cas.

Solvants : eau, nitrobenzène.

Soluté : bromure de lauryl-triméthyl-ammonium ($C_{12}Br$).

F.é.m. : E (mV) en fonction de log c.

c : concentration initiale en $C_{12}Br$ dans le nitrobenzène (compartiment de droite).

La figure 16 indique la valeur des f.é.m. obtenues en fonction du logarithme de la concentration variable c_1 . On voit que la f.é.m. est 18,5 mV pour un rapport de concentration 10, le pôle négatif étant du côté de la solution la plus diluée. Cette valeur est loin d'atteindre celle que prévoit la loi de NERNST quand il s'agit d'une pile fonctionnant comme une pile de concentration. Nous avons donc, comme précédemment, cherché à préciser l'origine de l'énergie produisant la f.é.m. constatée.

W_{int} a toujours pour valeur :

$$RT \ln \frac{a_{n2}^-}{a_{e2}^-} \times \frac{a_{e1}^-}{a_{n1}^-}.$$

Dans le cas présent, un seul sel est « partagé » entre les deux phases et les rapports a_{n2}^-/a_{e2}^- et a_{n1}^-/a_{e1}^- sont égaux au coefficient de partage. La somme des travaux de passage aux interfaces est donc nulle.

A l'intérieur de la phase nitrobenzène, la charge est transportée par chaque ion proportionnellement à sa mobilité électrique et la f.é.m. de cette pile a pour valeur :

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} t^- \ln \frac{a_{n1}^-}{a_{n2}^-} + \frac{RT}{F} t^+ \ln \frac{a_{e2}^+}{a_{e1}^+}.$$

Si nous remplaçons les activités par les concentrations, l'expression devient :

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} t^- \ln \frac{c_{n1}^- f_{n1}^-}{c_{n2}^- f_{n2}^-} + \frac{RT}{F} t^+ \ln \frac{c_{e2}^+ f_{e2}^+}{c_{e1}^+ f_{e1}^+}.$$

Dans le domaine de l'application de la loi de DEBYE et HÜCKEL, elle se réduit à :

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} (t^- - t^+) \ln \frac{c_{n1} f_{n1}^{\pm}}{c_{n2} f_{n2}^{\pm}}, \quad (15)$$

et représente une différence de potentiel de diffusion.

Dans le domaine de concentrations où nous nous sommes placé (activité = concentration), le rapport des concentrations en phase nitrobenzène, à l'équilibre est égal au rapport des concentrations avant agitation; le coefficient de partage, en effet, ne dépend pas de la concentration. Quand $\frac{c_{n1}}{c_{n2}}$ est égal à 10, le calcul donne une valeur de 21 mV $\pm$ 2 à 3 mV pour la f.é.m. de cette pile, ce qui est en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux représentés sur la figure 16, étant données les approximations faites.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par BONHOEFFER, KAHLWEIT et STREHLOW ⁽¹⁵⁾ dans l'étude du partage du chlorure de lithium entre l'eau et la quinoléine.

L'expression ⁽¹⁵⁾ obtenue semble indiquer que les phénomènes qui sont en rapport avec l'existence des interfaces ne contribuent plus à la f.é.m. de la pile. Examinons comment intervient ici le processus de distribution. La différence de $\Delta\mu_i$ des ions pour le couple de solvants étudiés tend, comme précédemment, à provoquer l'accumulation d'un type d'ions dans une phase, mais il n'existe dans le système que deux types d'ions R^+ et Br^- et la nécessité énergétique de l'électroneutralité entraîne qu'il y ait dans chaque phase autant d'ions Br^- que d'ions R^+ . Si nous examinons l'expression du travail de passage d'une

charge à une interface :

$$(\mu_{i1} - \mu_{i2}) + RT \ln \frac{a_{i1}}{a_{i2}},$$

nous voyons que, dans le cas présent, quelle que soit la concentration en RBr, le terme $RT \ln a_{i1}/a_{i2}$ aura même valeur pour chaque type d'ion dans le domaine de concentrations où l'on peut confondre activité et concentration. La différence de potentiel qui s'établit entre les deux phases compense donc simplement la différence de $\Delta\mu_i^0$ des ions pour le couple de solvants considéré et elle est indépendante de la concentration (voir équation 12). Ce fait a été confirmé par KARPEN et RANDLES (17). Ces auteurs ont en effet constaté, en mesurant les différences de potentiel dues à la distribution de plusieurs sels entre l'eau et la di-isopropyl-cétone, qu'elles sont indépendantes de la concentration du sel.

Le travail de passage d'une charge à l'interface ne dépendant pas de la concentration, la différence des travaux de passage aux interfaces I et II de ce type de pile est nulle. Il n'y a aucune libération d'énergie et par conséquent pas de f.é.m. liée à l'existence de ces interfaces.

Remarquons encore que la concentration des ions Br^- étant toujours égale à celle des ions R^+ , τ_{R^+} et τ_{Br^-} ne diffèrent que par la valeur du coefficient de frottement. Il n'y a plus d'« effet de membrane ». Il ne subsiste qu'une « sélection partielle » due à la différence de mobilité des ions.

Au terme de ce chapitre, nous voudrions faire remarquer que, dans un système présentant des interfaces, une dissymétrie de concentrations n'entraîne donc pas forcément l'existence d'une f.é.m. du type « électrode ».

Signalons que nous avons tenté d'utiliser d'autres solvants non aqueux. Nous avons étudié sans grand succès le chloroforme qui se décompose assez rapidement dans les conditions d'emploi. Les résultats obtenus à partir de l'acétate de butyle, et qui sont en bon accord avec les conclusions précédentes sont représentés sur la figure 17, ainsi que le tube de forme particulière qui nous a servi à effectuer les mesures avec ce solvant plus léger que l'eau.

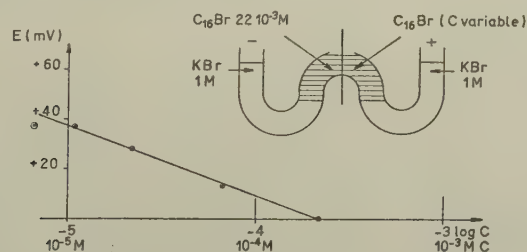


Fig. 17. — Pile du 1^{er} cas (type 2).

Solvants : acétate de butyle, eau.

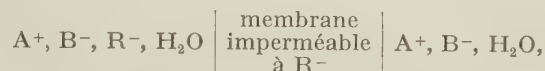
Solutés : bromure de cétyl-triméthyl-ammonium (C_{16}Br), KBr.

F.é.m. : E (mV) en fonction de log c.

c : concentration initiale en C_{16}Br dans l'acétate de butyle (compartiment de droite).

Nous avons employé l'expression « effet de membrane » pour caractériser les phénomènes que nous avons observés. Nous voudrions maintenant comparer les « membranes » que nous avons examinées avec les divers types de membranes classiques étudiées jusqu'à présent.

Les systèmes étudiés par DONNAN, qu'on peut représenter schématiquement par la « chaîne » suivante :



ont une ressemblance formelle avec des systèmes comprenant deux phases en contact dans lesquelles un type d'ion est limité à une phase, tels les échangeurs d'ions dans lesquels une espèce d'ion, le groupe ionique fixé sur la matrice, est limitée à la phase échangeuse.

A cause de cette analogie formelle, on peut appeler aussi « potentiel de DONNAN » la différence de potentiel existant entre la phase échangeuse et la solution. Elle a pour effet de « repousser » dans la solution, les co-ions, de même signe que les ions fixes de la membrane. Les contre-ions, au contraire, facilement admis dans la phase échangeuse, peuvent la traverser. L'échangeur se comporte comme une membrane sélective pour les contre-ions.

BONHOEFFER et ses collaborateurs (4, 16), travaillant sur des systèmes à phases non miscibles comparables aux nôtres, ont signalé que les courbes représentant la variation de la f.é.m. des piles en fonction du logarithme de la concentration d'une des solutions aqueuses, ont qualitativement l'allure des courbes que donnent les échangeurs d'ions. KAHLWEIT (14) en particulier, a signalé l'analogie entre la différence de potentiel interfacial de distribution qui prend naissance entre deux phases non miscibles en contact, chacune contenant des ions, et le « potentiel de DONNAN » qui existe entre une phase échangeuse et la solution qui la baigne. Il semble donc, qu'une membrane « huileuse » puisse être considérée comme un cas particulier de membrane échangeuse d'ions, cas spécialement simple puisqu'on sait exprimer les potentiels chimiques et mesurer les mobilités des ions dans la phase « membrane ». Nous avons montré comment l'inégale répartition des ions dans chaque phase confère au système des propriétés sélectives, qui justifient le nom de « membrane » qu'on lui appliquait jusqu'ici d'une façon purement formelle.

Ce qui différencie ces types de membrane, c'est essentiellement la cause de cette inégale répartition. Dans le cas de membranes poreuses non chargées, elle est due à un empêchement stérique. En ce qui concerne les membranes échangeuses d'ions, elle a pour origine la limitation à la phase échangeuse des groupes ioniques fixés à la matrice, groupes qui

sont retenus essentiellement par des forces de liaison chimique. Dans le cas des phases non miscibles en contact, elle est liée au fait que la variation du potentiel chimique d'un ion, au passage d'une phase à l'autre, n'est pas la même pour chaque type d'ions.

Il semble que la différence de potentiel de membrane qui prend naissance entre deux solutions d'électrolytes séparées par une membrane préparée par précipitation, soit d'origine différente (*). En effet, il n'y a pas d'espèce d'ion limitée à une phase. Il s'agirait d'une diffusion des ions de la phase où ils sont le plus concentrés à la phase où ils sont le plus dilués, freinée ou accélérée, suivant le signe de l'ion qui diffuse, par la membrane chargée électrostatiquement par adsorption préférentielle d'un type d'ion.

VII. — Piles d'« affinité ».

Afin d'établir une revue aussi complète que possible des différents types de piles à phases liquides, nous devons signaler les expériences délicates et difficiles à interpréter effectuées par M. et M^{me} GUASTALLA ⁽¹²⁾ à Montpellier, dans lesquelles la dissymétrie qui peut donner naissance à une f.é.m. est la différence de nature des solvants dans chaque compartiment de la pile.

Dans une pile de ce type, la concentration en KBr est identique dans chaque phase aqueuse et assez grande devant la concentration en RBr qui est la même dans chaque compartiment nitrobenzène. On introduit une certaine quantité d'un corps non dissocié et soluble dans le nitrobenzène, par exemple un alcool à longue chaîne, à des concentrations différentes de part et d'autre. Ce corps pourrait agir, soit parce qu'il modifie l'état d'ionisation du sel dissous, soit parce qu'il modifie le solvant, soit pour les deux raisons simultanées.

Dans l'état actuel des recherches, il ne semble pas que l'état d'ionisation varie de façon appréciable. Mais les potentiels chimiques standard relatifs à chaque phase ne sont plus les mêmes dans les compartiments 1 et 2 puisque la composition du solvant est changée. Dans ces conditions, si nous évaluons, comme précédemment, le travail osmotique correspondant au passage d'un Faraday à l'intérieur de la pile, le travail de passage d'un Br⁻ aux interfaces comprend comme terme principal la différence :

$$(\mu_{n2}^{0-} - \mu_{e2}^{0-}) - (\mu_{n1}^{0-} - \mu_{e1}^{0-}).$$

C'est le phénomène de distribution, lui-même, qui serait la source de l'énergie de la pile.

Il s'ajoute à la différence de potentiel due au

phénomène de distribution une différence de potentiel de jonction entre les deux phases non aqueuses.

Pour évaluer cette dernière quantité, il faudrait connaître la loi de variation des nombres de transport en fonction de la composition de la phase non aqueuse qui constitue la jonction proprement dite, et la différence des potentiels chimiques standard de chacun des ions participant à la jonction. On ne peut donc atteindre cette différence de potentiel de jonction qu'indirectement et en faisant un certain nombre d'hypothèses sur lesquelles nous ne nous étendrons pas ici.

VIII. — Piles opposant l'ion sodium à l'ion potassium.

La dissymétrie des piles étudiées jusqu'ici était due soit à la différence de concentration des ions, soit à leur différence d'« affinité » pour les solvants utilisés. Nous avons vu comment on pouvait assimiler les f.é.m. fournies par les premières soit à des différences de potentiel de membrane, soit à des différences de potentiel d'électrode. Dans les deux cas, le phénomène est dû à une possibilité de sélection d'un seul type d'ion, soit anion, soit cation, que nous appellerons à la suite de SOLLNER ⁽³²⁾, MARS-HALL ⁽²¹⁾ et WYLLIE ⁽³⁷⁾ « l'ion critique ».

Nous allons maintenant envisager des piles dans lesquelles la phase nitrobenzène fonctionne comme une membrane susceptible de laisser passer plusieurs cations ou plusieurs anions et présentant un caractère sélectif pour l'un des types d'ions. La dissymétrie donnant naissance à la f.é.m. est due à la nature des ions traversant la membrane. A ce cas se rattache « le potentiel bi-ionique » défini par SOLLNER ⁽³²⁾ comme le « potentiel de membrane dynamique qui prend naissance à travers une membrane séparant des solutions de deux électrolytes à la même concentration, ayant des ions *critiques* (capables de s'échanger à travers la membrane) différents et des ions *non critiques* (auxquels la membrane est imperméable) identiques ».

Nous nous sommes proposé d'étudier la sélectivité vis-à-vis des ions Na⁺ et K⁺ de « membranes » constituées par du nitrobenzène additionné de diverses substances. Nous avons choisi ces ions parce que leur transport à travers les membranes biologiques est associé à l'apparition de phénomènes électriques. Pour simplifier, nous nous placerons dans les conditions d'étude du potentiel bi-ionique, c'est-à-dire : même concentration des solutions d'électrolytes et même ion non critique arrêté par la membrane, et nous examinerons le rôle de la nature des ions et de la constitution de la membrane dans la production d'une f.é.m.

(*) Voir FISCHER et BABCOCK ⁽³⁹⁾.

Le dispositif expérimental est le même que celui que nous avons décrit précédemment, sauf en ce qui concerne le mode de jonction. En effet, pour des raisons que nous justifierons un peu plus loin, nous avons remplacé les ponts de gélose saturée de KCl, reliés à des solutions saturées de KCl dans lesquelles plongent des électrodes réversibles au calomel, par des électrodes d'argent chloruré plongeant dans la phase aqueuse et reliées directement à l'appareil de mesure. Ce montage a d'autre part l'avantage d'éviter l'introduction d'ions parasites pouvant perturber le phénomène.

Nous avons donc constitué des piles à partir de solutions aqueuses de NaCl et de KCl de même concentration molaire, agitées préalablement avec des phases nitrobenzène identiques, suivant la technique indiquée plus haut.

Nous rendrons compte d'abord des résultats expérimentaux obtenus avec les divers types de membranes essayées puis nous donnerons une interprétation de la f.é.m. observée.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

1. La phase non aqueuse est du nitrobenzène.

Ce système a déjà été étudié par OSTERHOUT ⁽²⁵⁾ qui indique une f.é.m. de 67 mV pour KCl et NaCl, 1 M, le pôle positif étant du côté du sodium. Les nombreuses expériences que nous avons effectuées semblent bien montrer que le nitrobenzène se comporte différemment vis-à-vis du Na⁺ et du K⁺. Mais les mesures sont particulièrement difficiles et mal reproductibles, ce qui interdit de considérer les résultats obtenus comme absolument valables. Ces difficultés ont plusieurs raisons. Des évaluations de coefficient de partage montrent qu'il y a très peu d'ions Cl⁻, Na⁺, K⁺ dans le nitrobenzène. Les piles sont donc très résistantes et la mesure demande des isolements très soignés. De plus l'introduction d'une très petite quantité d'ions parasites modifie considérablement l'état du système. En particulier, nous avons observé que le nettoyage de la verrerie avec le mélange sulfochromique laisse, malgré un rinçage soigné, une quantité d'ions adsorbés sur les parois du verre suffisante pour perturber la mesure. Il faut un rinçage très prolongé (*) pour qu'on puisse admettre que la surface du verre est propre. Des ions du verre eux-mêmes peuvent aussi jouer un rôle. Enfin le gaz carbonique de l'air, en se dissolvant

(*) Nous avons d'abord rincé à l'eau tridistillée courante avec un volume égal à quatre ou cinq fois le volume du récipient à nettoyer. Puis nous avons laissé séjourner de l'eau tridistillée trois ou quatre heures dans le récipient avant de le vider et nous avons répété l'opération au moins cinq ou six fois.

si peu que ce soit dans le nitrobenzène, peut s'y dissocier en donnant un nombre d'ions suffisant pour enlever tout sens à la mesure. Les résultats relatifs à ce type de pile sont donc donnés sous toutes réserves. Ils sont résumés dans le tableau qui suit. Le signe indiqué sera celui du compartiment qui contient NaCl.

Phase non aqueuse	Phases aqueuses	F.é.m. mesurée (en mV)
	Concentrations en NaCl et KCl	
Nitrobenzène	5.10 ⁻² M	~ + 40
	1 M	~ + 40

2. La phase non aqueuse est une solution d'acide laurique dans le nitrobenzène.

Nous avons fait varier d'une part la concentration en acide laurique dans le nitrobenzène, d'autre part la concentration en sel des phases aqueuses. Les mesures sont plus reproductibles avec une concentration plus élevée en acide laurique et en sels.

Toutes les mesures dont nous faisons état dans la suite de ce chapitre ne sont reproductibles qu'à 2 ou 3 mV près et le chiffre qui indique la valeur des f.é.m. mesurées représente une *moyenne* portant généralement sur une dizaine de mesures.

Phase non aqueuse (nitrobenzène)	Phases aqueuses	F.é.m. mesurée (en mV)
Concentration en acide laurique	Concentrations en NaCl et KCl	
5.10 ⁻³ M	5.10 ⁻⁴ M	+ 30
	5.10 ⁻³ M	+ 40
	5.10 ⁻² M	+ 55
10 ⁻² M	1 M	+ 65
10 ⁻¹ M	10 ⁻¹ M	+ 58
	1 M	+ 81

3. La phase non aqueuse est une solution de C₁₂Br dans le nitrobenzène.

Nous avons trouvé une f.é.m. nulle pour la pile constituée à partir d'une solution de C₁₂Br dans le nitrobenzène 5.10⁻³ M et de deux solutions aqueuses de NaCl et de KCl de concentration 5.10⁻² M.

4. La phase non aqueuse est une solution de phosphomolybdate d'ammonium dans le nitrobenzène.

Le phosphomolybdate d'ammonium est obtenu par action de l'acide phosphorique sur le molybdate d'ammonium. Le précipité est lavé plusieurs fois avant d'être séché et dissous dans le nitrobenzène.

Nous avons utilisé comme phase non aqueuse une solution saturée de phosphomolybdate d'ammonium. Ce sel est très peu soluble dans le nitrobenzène et la concentration de la solution est de l'ordre de 10^{-5} M. Les mesures présentent une bonne reproductibilité et la valeur moyenne de la f.é.m. obtenue est + 78 mV.

5. *La phase non aqueuse est une solution de phospholipides dans le nitrobenzène.*

SOLOMON, LIONETTI et CURRAN (³³) ayant montré que certains phospholipides présentaient une « préférence » pour l'ion K^+ quand ils étaient émulsionnés avec une solution tampon contenant NaCl et KCl, nous avons étudié des piles dont la phase nitrobenzène contenait des céphalines ou des lécithines.

a) *Céphalines.*

L'échantillon utilisé est un mélange de céphalines fourni par la « Nutritional Biochemicals Corporation ». Il ne contient probablement pas que des céphalines.

Phase non aqueuse nitrobenzène	Phases aqueuses	F.é.m. mesurée (en mV)
Concentration en céphalines	Concentrations en NaCl et KCl	
—	—	—
2,25.10 ⁻⁴ M	5.10 ⁻² M	+ 26
—	10 ⁻¹ M	+ 50
—	10 ⁻¹ M	+ 62 (autre échantillon).
—	1. M	+ 65

Bien que la concentration des céphalines dans le nitrobenzène ne soit pas très grande parce que la solubilité de ce corps est faible, on observe une f.é.m. notable. Les résultats varient d'un échantillon à l'autre, et les céphalines s'oxydent rapidement.

b) *Lécithines.*

L'échantillon de lécithines utilisé est un mélange de lécithines provenant de l'œuf. Nous avons mesuré pour une pile constituée à partir d'une solution de lécithines 5.10⁻⁴ M et de solutions aqueuses de KCl et de NaCl 1 M, une f.é.m. de + 25 mV.

6. *La phase non aqueuse est une solution de céphalines dans le butanol.*

Ayant eu connaissance au III^e Congrès International de la Détergence de Cologne des travaux de SCHULMAN et ROSANO (³⁰) sur l'« influence des composés amphotères superficiellement actifs sur le flux sélectif des sels et des ions à travers des membranes liquides non aqueuses », nous avons effectué quelques mesures, à partir des céphalines,

en utilisant le butanol comme solvant organique.

Une pile constituée à partir d'une solution de céphalines dans le butanol 10⁻² M et de solutions aqueuses de KCl et de NaCl 5.10⁻² M a donné une f.é.m. de + 10 mV.

7. *La phase non aqueuse est une solution d'acide laurique dans le butanol.*

Nous avons obtenu une f.é.m. nulle pour une pile constituée à partir d'une solution 5.10⁻³ M d'acide laurique dans le butanol et des solutions aqueuses de NaCl et de KCl 5.10⁻² M.

INTERPRÉTATION.

L'examen des résultats révèle que les « membranes » constituées à partir du nitrobenzène ne se montrent pas toutes « sélectives » vis-à-vis des ions Na^+ et K^+ .

Pour déterminer la raison de la cette sélectivité, nous établirons d'abord, suivant la méthode déjà employée, la formule donnant la f.é.m. d'une pile à Na^+/K^+ . Après avoir confronté les résultats théoriques et les résultats expérimentaux, nous indiquerons la signification physico-chimique de l'expression mathématique trouvée, ce qui nous permettra de préciser l'origine de l'énergie de la pile. Puis nous proposerons une explication de son mécanisme de fonctionnement et nous montrerons enfin comment on peut modifier la sélectivité des « membranes » étudiées.

Calcul de la f.é.m. d'une pile Na^+/K^+ .

Nous envisagerons successivement le travail thermodynamique à fournir pour assurer le passage d'une charge d'un Faraday : 1^o de l'électrode d'argent chloruré à la phase aqueuse ; 2^o d'une phase à l'autre, à l'intérieur d'un même compartiment ; 3^o d'un compartiment à l'autre, à l'intérieur de la phase nitrobenzène.

Cette étude systématique n'a été entreprise que pour les piles à acide laurique. En effet la « céphaline » est toujours un mélange qui varie d'un échantillon à l'autre, qui se conserve mal à cause de l'oxydation et qui se dissout difficilement dans le nitrobenzène.

Pour effectuer une étude thermodynamique du processus de diffusion qui s'établit entre les compartiments 1 et 2, à l'intérieur de la phase nitrobenzène, nous avons dû introduire des ions Na^+ et des ions K^+ de chaque côté. Mais nous avons procédé de telle façon que, dans chacun des cas, la concentration molaire totale ($c_{Na} + c_K$) soit la même dans les deux compartiments de la pile. Les résultats sont réunis dans le tableau :

Phase non aqueuse (nitrobenzène) acide laurique	Phase aqueuse Compartment 1	Phase aqueuse Compartment 2	F.é.m. mesurée (en mV)
10 ⁻¹ M	NaCl 1 M, KCl 10 ⁻⁴ M	KCl 1 M, NaCl 10 ⁻⁴ M	+ 80
—	NaCl 1 M, KCl 10 ⁻³ M	KCl 1 M, NaCl 10 ⁻³ M	+ 74
—	NaCl 1 M, KCl 10 ⁻² M	KCl 1 M, NaCl 10 ⁻² M	+ 64
—	NaCl 1 M, KCl 10 ⁻¹ M	KCl 1 M, NaCl 10 ⁻¹ M	+ 39
—	NaCl 1 M	KCl 1 M	+ 81

Nous remarquons que la valeur de la f.é.m. observée change peu quand la concentration en ions de l'autre type est faible, mais varie nettement quand cette concentration atteint 10⁻² M et surtout 10⁻¹ M. La variation du potentiel de diffusion dans la phase nitrobenzène et surtout, la modification de la répartition des ions dans chaque phase, provoquées par l'introduction dans chaque compartiment d'ions de l'autre espèce, expliquent parfaitement ces résultats. En effet la répartition des ions d'une espèce entre les deux phases d'un compartiment n'est pratiquement pas modifiée quand on ajoute une quantité très petite d'ions de l'autre espèce et la différence de potentiel de diffusion tend vers une valeur limite. C'est la f.é.m. de valeur constante ainsi obtenue que nous ferons intervenir dans nos calculs.

Pour évaluer le travail de passage d'une charge d'un Faraday à travers l'ensemble des phases qui constituent la pile, nous commencerons par représenter schématiquement le contenu de chacune de ces phases au moment où l'on ouvre le robinet. Nous désignerons par μ_0 , a , et c le potentiel chimique standard, l'activité et la concentration, et nous affecterons ces grandeurs d'indices qui précisent à quelle phase et à quel ion elles se rapportent (*).

Robinet.

1		2	
Eau	Nitrobenzène	Nitrobenzène	Eau
C _{Cl} e ₁	C _{Cl} n ₁	C _{Cl} n ₂	C _{Cl} e ₂
C _{Na} e ₁	C _{Na} n ₁	C _{Na} n ₂	C _{Na} e ₂
C _K e ₁	C _K n ₁	C _K n ₂	C _K e ₂
C _H e ₁	C _H n ₁	C _H n ₂	C _H e ₂
C _L e ₁	C _L n ₁	C _L n ₂	C _L e ₂
C _{Na} e ₁ >> C _K e ₁		C _K e ₂ >> C _{Na} e ₂	

1. Passage d'un Faraday de l'électrode d'argent chloruré à la phase aqueuse.

La variation d'enthalpie libre correspondant au passage d'un Faraday de l'électrode 2 à la phase

(*) Nous désignons par L l'ion laurate et nous supprimons les signes des ions pour ne pas surcharger l'écriture.

aqueuse e₂ est donnée classiquement par l'expression :

$$\Delta G_{e1,2} = \text{Const} + RT \ln a_{Cl e2}.$$

Le passage de cette même charge de la phase aqueuse e₁ à l'électrode 1 entraînera une variation d'enthalpie libre égale à :

$$\Delta G_{e1,1} = - \text{Const} - RT \ln a_{Cl e1}.$$

2. Passage d'un Faraday d'une phase à l'autre à l'intérieur d'un même compartiment.

Nous avons vu précédemment que, les deux phases se trouvant en équilibre de partage, la charge peut être transportée indifféremment par un ion positif quelconque allant de la phase nitrobenzène à la phase aqueuse, ou par un ion négatif passant en sens inverse. Si le transport est effectué au moyen d'un ion K⁺ à l'interface 2, la variation d'enthalpie libre correspondante sera :

$$\Delta G_2 = \mu_{Ke}^0 - \mu_{Kn}^0 + RT \ln \frac{a_{Ke2}}{a_{Kn2}}.$$

À l'interface 1 nous pouvons considérer de même que la charge d'un Faraday est transportée par passage d'un ion Na⁺ de l'eau vers le nitrobenzène; la variation d'enthalpie libre correspondante sera :

$$\Delta G_1 = \mu_{Nan}^0 - \mu_{Na e}^0 + RT \ln \frac{a_{Nan1}}{a_{Na e1}}.$$

3. Passage d'un Faraday d'un compartiment à l'autre à l'intérieur de la phase nitrobenzène.

Chaque type d'ion participe au transport proportionnellement à sa concentration et à sa mobilité électrique et le travail de passage d'un Faraday est exprimé par la relation d'Henderson :

$$\Delta G_n = RT \frac{\sum_i u_i/z_i (c_{i2} - c_{i1})}{\sum_i u_i (c_{i2} - c_{i1})} \ln \frac{\sum_i c_{i2} u_i}{\sum_i c_{i1} u_i}, \quad (16)$$

c_i , u_i et z_i désignant respectivement la concentration, la mobilité électrique et la valence de l'ion i . Pour expliciter cette variation d'enthalpie libre, il est nécessaire de connaître les concentrations

et les mobilités électriques des ions qui interviennent dans la jonction.

Nous avons trouvé dans les tables de constantes la valeur des conductibilités ioniques équivalentes limites dans le nitrobenzène des ions Na^+ , K^+ , H^+ , qui sont respectivement 16,3 — 17,8 et 22,1. Les ouvrages que nous avons consultés ne comportaient pas de données relatives à l'ion laurate. Nous avons seulement trouvé dans la littérature la valeur de la constante de diffusion de l'ion laurate dans l'eau, déterminée par McBAIN et TSUN HSIEN LIU⁽²⁰⁾ à partir du laurate de K et par LAMM et HOGBERG⁽¹⁸⁾ à partir du laurate de Na. Un calcul basé sur ces données numériques nous a fourni pour valeur de la conductibilité ionique équivalente limite de l'ion L^- dans l'eau, respectivement 19,5 et 20. Étant donnée la constitution de l'ion laurate, les dimensions de celui-ci sont probablement peu modifiées par l'hydratation du groupement carboxyle. Nous avons donc appliqué la règle de WALDEN pour obtenir finalement la valeur de la conductibilité ionique équivalente limite de L^- dans le nitrobenzène. Ce calcul nous conduit à la valeur $10^{-6} \text{ L}^- \cdot \text{n} = 9,8$.

La faible solubilité des laurates dans le nitrobenzène nous a empêché de déterminer analytiquement leur concentration et la nature du solvant ne nous a pas permis de mesurer le pH puisqu'il n'y a pas d'échelle de standardisation. Nous avons dû nous contenter d'évaluer approximativement les concentrations des ions.

Nous avons observé que la quantité de KCl ou de NaCl contenue dans le nitrobenzène après agitation de celui-ci avec une solution aqueuse de KCl ou de NaCl, 1 M est très petite ($c_n < 10^{-6} \text{ M}$). Si nous ajoutons dans le nitrobenzène de l'acide laurique (beaucoup plus soluble dans le nitrobenzène que dans l'eau), les ions Cl^- seront pratiquement limités à la phase aqueuse et les ions L^- demeureront dans la phase nitrobenzène conformément à ce que nous avons précédemment montré. Nous admettons donc que $c_{\text{Cl}n1}$ et $c_{\text{Cl}n2}$ d'une part, $c_{\text{L}e1}$ et $c_{\text{L}e2}$ d'autre part, sont négligeables.

Les ions laurate de la phase nitrobenzène sont en équilibre avec les ions H^+ et l'acide laurique non dissocié d'une part, avec les ions K^+ ou Na^+ et le laurate de K ou de Na non dissocié d'autre part. Nous allons montrer que, la constante de dissociation de l'acide laurique étant beaucoup plus faible que celles des laurates, nous pouvons, en première approximation, négliger les ions H^+ présents dans la phase nitrobenzène. Si nous considérons, par exemple, le cas du laurate de K, la concentration en ions L^- doit vérifier en même temps les deux équations suivantes :

$$\frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{LH}]} = K_{\text{LH}} \quad (17)$$

et

$$\frac{[\text{L}^-][\text{K}^+]}{[\text{LK}]} = K_{\text{LK}} \quad (18)$$

à partir desquelles nous pourrions estimer l'ordre de grandeur de la concentration des ions en solution.

Étant donnée la faible dissociation des substances étudiées, nous avons calculé la constante relative à leur équilibre de dissociation à partir de la formule :

$$K = c\alpha^2,$$

et admis que le coefficient de dissociation α a pour valeur :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

Λ étant la conductibilité équivalente de la solution de concentration c .

Les mesures de conductivité qu'il est nécessaire d'effectuer pour obtenir la valeur de Λ sont assez difficiles. En effet les solutions sont très résistantes, de sorte que la réactance de la cellule de mesure devient de l'ordre de grandeur de sa résistance et la valeur indiquée par le résistivimètre est une impédance.

Les mesures effectuées en courant continu, sur des solutions très diluées, n'ont pas été d'une précision suffisante (*) pour que nous puissions déterminer la conductibilité équivalente limite Λ_0 par extrapolation de la courbe représentant les conductibilités équivalentes en fonction de la racine carrée de la concentration. Aussi nous avons adopté comme valeur de Λ_0 , la somme des conductibilités ioniques équivalentes limites dans le nitrobenzène.

Les calculs nous ont donné pour valeur des constantes :

$$\begin{aligned} K_{\text{LH}} &\sim 10^{-11}, \\ K_{\text{LK}} &\sim 3 \cdot 10^{-7}, \\ K_{\text{LNa}} &\sim 9 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

A partir des équations (17) et (18) on obtient pour valeur des concentrations des ions :

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{\text{LH}}^2 [\text{LH}]^2}{K_{\text{LK}} [\text{LK}] + K_{\text{LH}} [\text{LH}]}} \\ [\text{L}^-] &= \frac{K_{\text{LH}} [\text{LH}]}{[\text{H}^+]} \\ [\text{K}^+] &= [\text{L}^-] - [\text{H}^+]. \end{aligned}$$

Si nous utilisons des solutions d'acide laurique 10^{-2} M et si nous admettons que la concentration des laurates est 10^{-6} M (ordre de grandeur indiqué

(*) Les difficultés rencontrées sont celles que nous avons exposées plus haut à propos des piles à Na^+/K^+ dont la phase non aqueuse est constituée par du nitrobenzène saturé d'eau.

par les mesures analytiques), on aboutit aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} [H^+] &\sim 10^{-7} \text{ M}, \\ [Na^+] &\sim [K^+] \sim [L^-] \sim 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

En première approximation, nous négligerons les ions H^+ .

En tenant compte de ces hypothèses, la relation d'HENDERSON (16) prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Delta G_n = & RT \frac{u_K(c_{K2} - c_{K1}) + u_{Na}(c_{Na2} - c_{Na1}) - u_L(c_{L2} - c_{L1})}{u_K(c_{K2} - c_{K1}) + u_{Na}(c_{Na2} - c_{Na1}) + u_L(c_{L2} - c_{L1})} \\ & \ln \frac{c_{K2}u_K + c_{Na2}u_{Na} + c_{L2}u_L}{c_{K1}u_K + c_{Na1}u_{Na} + c_{L1}u_L}, \end{aligned}$$

u_K , u_{Na} et u_L étant les mobilités électriques des ions K^+ , Na^+ , L^- dans le nitrobenzène.

Nous ne considérerons que les cas où, dans un même compartiment, la concentration d'un des ions critiques est très grande par rapport à celle de l'autre ion critique de sorte que, nous pourrions négliger la concentration de ce dernier ($c_{K1} = c_{Na2} = 0$), et admettre que $c_{K2} = c_{L2}$ et $c_{Na1} = c_{L1}$.

Nous prendrons, pour vérifier notre interprétation, la valeur de la f.é.m. obtenue dans le cas limite, quand on opère avec KCl, 1 M d'un côté et NaCl, 1 M de l'autre.

L'expression précédente se simplifie et devient :

$$\begin{aligned} \Delta G_n = RT & \frac{u_K c_{K2} - u_{Na} c_{Na1} - u_L (c_{K2} - c_{Na1})}{u_K c_{K2} - u_{Na} c_{Na1} + u_L (c_{K2} - c_{Na1})} \\ & \ln \frac{c_{K2}u_K + c_{K2}u_L}{c_{Na1}u_{Na} + c_{Na1}u_L} \end{aligned}$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \Delta G_n = RT & \frac{u_K - u_{Na} \frac{c_{Na1}}{c_{K2}} - u_L \left(1 - \frac{c_{Na1}}{c_{K2}}\right)}{u_K - u_{Na} \frac{c_{Na1}}{c_{K2}} + u_L \left(1 - \frac{c_{Na1}}{c_{K2}}\right)} \\ & \ln \frac{c_{K2} u_K + u_L}{c_{Na1} u_{Na} + u_L}. \end{aligned}$$

En posant :

$$B = \frac{u_K - u_{Na} \frac{c_{Na1}}{c_{K2}} - u_L \left(1 - \frac{c_{Na1}}{c_{K2}}\right)}{u_K - u_{Na} \frac{c_{Na1}}{c_{K2}} + u_L \left(1 - \frac{c_{Na1}}{c_{K2}}\right)}$$

nous obtenons alors pour expression de la variation d'enthalpie libre correspondant au transport d'un Faraday à l'intérieur de la phase nitrobenzène :

$$\Delta G_n = RT B \ln \frac{c_{K2} u_K + u_L}{c_{Na1} u_{Na} + u_L}.$$

En rassemblant les résultats partiels obtenus, l'expression de la variation d'enthalpie libre provoquée par le transport d'une charge d'un Faraday à l'in-

térieur de la pile est :

$$\begin{aligned} \Delta G = & \Delta G_{el1} + \Delta G_{el2} + \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_n, \\ \text{soit;} & \\ \Delta G = & (\mu_{Ke}^0 - \mu_{Kn}^0) - (\mu_{Nae}^0 - \mu_{Nan}^0) \\ & + RT \left[\ln \frac{a_{Cle2}}{a_{Cle1}} + \ln \frac{a_{Ke2}}{a_{Kn2}} + \ln \frac{a_{Nan1}}{a_{Nacl}} \right] \\ & + B RT \ln \frac{c_{K2} u_K + u_L}{c_{Na1} u_{Na} + u_L}. \end{aligned}$$

On peut l'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta G = & (\mu_{Ke}^0 - \mu_{Kn}^0) - (\mu_{Nae}^0 - \mu_{Nan}^0) \\ & + RT \left[2 \ln \frac{a_{KCl2}^\pm}{a_{NaCl1}^\pm} + \ln \frac{a_{Nan1}}{a_{Kn2}} + B \ln \frac{c_{K2} u_K + u_L}{c_{Na1} u_{Na} + u_L} \right]. \end{aligned}$$

Cette variation d'enthalpie libre est égale au signe près à l'énergie électrique nécessaire pour faire passer un Faraday de E_1 à E_2 à l'extérieur de la pile. Il en résulte que :

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 = & \frac{(\mu_{Ke}^0 - \mu_{Kn}^0) - (\mu_{Nae}^0 - \mu_{Nan}^0)}{F} \\ & + \frac{RT}{F} \left[2 \ln \frac{a_{KCl2}^\pm}{a_{NaCl1}^\pm} + \ln \frac{a_{Nan1}}{a_{Kn2}} + B \ln \frac{c_{K2} u_K + u_L}{c_{Na1} u_{Na} + u_L} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Il nous reste à examiner dans quelle mesure les valeurs de ($E_1 - E_2$) trouvées expérimentalement vérifient la formule à laquelle nous avons abouti.

Nous avons déterminé la valeur du premier terme de l'équation (19) à partir de la mesure des coefficients de partage des laurates de Na et de K entre eau et nitrobenzène.

Par application des résultats obtenus dans un chapitre précédent nous savons que les relations qui lient le coefficient de partage des laurates aux différences des potentiels chimiques standard pour chaque solvant, des ions qui les constituent sont :

$$2 RT \ln \frac{a_{LK}^\pm}{a_{LKe}^\pm} = (\mu_{Ke}^0 - \mu_{Kn}^0) + (\mu_{Le}^0 - \mu_{Ln}^0) = 2 RT \ln P_{LK}^0,$$

et

$$2 RT \ln \frac{a_{LNan}^\pm}{a_{LNae}^\pm} = (\mu_{Nae}^0 - \mu_{Nan}^0) + (\mu_{Le}^0 - \mu_{Ln}^0) = 2 RT \ln P_{LN}^0.$$

Il en résulte que :

$$(\mu_{Ke}^0 - \mu_{Kn}^0) - (\mu_{Nae}^0 - \mu_{Nan}^0) = 2 RT \ln \frac{P_{LK}^0}{P_{LN}^0}.$$

Les coefficients de partage dont il s'agit sont évidemment ceux qui sont relatifs aux laurates entièrement dissociés, de sorte que :

$$\frac{P_{LK}^0}{P_{LN}^0} = \frac{c_{LK}^\pm}{c_{LKe}^\pm} \times \frac{c_{LNae}^\pm}{c_{LNan}^\pm}. \quad (20)$$

Pour évaluer ce rapport, nous avons agité des solutions aqueuses de chacun des laurates, de concen-

tration connue, avec un même volume de nitrobenzène et nous avons mesuré la conductivité des phases nitrobenzène. Si nous désignons par κ_{LK} et κ_{LNa} les conductivités des solutions de laurate de K et de laurate de Na mesurées, nous pouvons écrire :

$$\frac{\kappa_{LK}}{\kappa_{LNa}} = \frac{c_{LK} \times \alpha_{LK}(u_L + u_K)}{c_{LNa} \times \alpha_{LNa}(u_L + u_{Na})} \quad (21)$$

En portant dans l'équation (20) la valeur de $\frac{c_{LK}}{c_{LNa}}$ tirée de la relation (21), et en admettant que les solutions aqueuses sont entièrement dissociées, on arrive à l'expression :

$$\frac{P_{LK}^0}{P_{LNa}^0} = \frac{c_{LNa}}{c_{LK}} \times \frac{\kappa_{LK}}{\kappa_{LNa}} \times \frac{\alpha_{LNa}(u_L + u_{Na})}{\alpha_{LK}(u_L + u_K)}$$

Si les solutions aqueuses de laurate de K et de laurate de Na sont respectivement $5 \cdot 10^{-4}$ M et 10^{-3} M, les conductivités des phases nitrobenzène en équilibre avec chacune d'elles sont telles que :

$$\frac{\kappa_{LK}}{\kappa_{LNa}} = 1,04.$$

Connaissant la constante de dissociation de chacun des laurates, on peut calculer les coefficients de dissociation à partir de la concentration des phases nitrobenzène. Celles-ci sont si faibles qu'une détermination analytique, à l'aide du photomètre de flamme, s'est avérée impossible. Nous avons alors comparé la conductivité de ces phases nitrobenzène avec celle de solutions de laurates de Na ou de K de concentration connue, prises comme étalons (en supposant que le contenu en eau de toutes ces phases était identique).

Nous avons obtenu dans ces conditions :

$$\begin{aligned} \alpha_{LNa} &= 1 \\ \alpha_{LK} &= 0,48. \end{aligned}$$

Connaissant les conductibilités ioniques équivalentes limites des ions K^+ , Na^+ et L^- , nous pouvons alors calculer la valeur du rapport cherché :

$$\frac{P_{LK}^0}{P_{LNa}^0} = 2 \times 1,04 \times \frac{1}{0,48} \left(\frac{9,8 + 16,3}{9,8 + 17,8} \right) = 4,09.$$

Le premier terme de l'expression entre crochets de l'équation (19) est calculable à partir des données des tables de constantes. Si les solutions de chlorures sont molaires,

$$\frac{\alpha_{KCl}^\pm}{\alpha_{NaCl}^\pm} = \frac{0,604}{0,657} = 0,92.$$

Les deux autres termes font intervenir le rapport des activités isolées des ions Na^+ et des ions K^+

contenus dans les phases nitrobenzène des compartiments 1 et 2 de la pile considérée. Les concentrations étant très faibles, nous admettrons que les coefficients d'activité correspondants sont égaux à 1. Dans ce cas,

$$\frac{a_{Na1}}{a_{K2}} = \frac{c_{Na1}}{c_{K2}}.$$

Nous avons tenté de déterminer analytiquement les quantités de Na et de K contenues dans le nitrobenzène. Mais elles sont si faibles que la sensibilité du photomètre de flamme que nous avons utilisé pour cela est insuffisante. Nous avons donc estimé le rapport c_{Na1}/c_{K2} à partir de mesures de conductivité et admis que :

$$\frac{c_{Na1}}{c_{K2}} = \frac{\kappa_{\text{sol. nitrobenz. du compartiment 1}}}{\kappa_{\text{sol. nitrobenz. du compartiment 2}}} \times \frac{u_L + u_K}{u_L + u_{Na}}.$$

Si la concentration de la solution d'acide laurique dans le nitrobenzène utilisée pour constituer la pile est 10^{-2} M,

$$\frac{c_{Na1}}{c_{K2}} = 0,67 \times 1,06 = 0,71.$$

La f.é.m. calculée d'après l'équation (17) a donc pour valeur :

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= (2 \log 4,09 + 2 \log 0,92 + \log 0,71 \\ &\quad + 0,38 \log 1,5) 58 \text{ mV} \\ &= (1,22 - 0,07 - 0,15 + 0,07) 58 \text{ mV} \\ &= 62 \text{ mV} \pm 6 \text{ mV} \end{aligned}$$

E_1 étant positif par rapport à E_2 .

La f.é.m. mesurée est, comme nous l'avons déjà mentionné, 65 mV et le pôle positif est du côté du Na. Étant données les approximations faites, nous considérons cette concordance comme satisfaisante.

Le calcul relatif à la f.é.m. d'une pile réalisée à partir de solution d'acide laurique 10^{-1} M concorde moins bien avec les résultats expérimentaux. C'est probablement que l'on n'a plus le droit de négliger les ions H^+ dont la concentration devient de l'ordre de grandeur de celles des autres ions présents.

Signification physico-chimique de l'expression donnant la f.é.m. de la pile.

L'expression (19) nous a permis de calculer la f.é.m. de la pile étudiée mais la signification physico-chimique des différents termes qui la composent est difficile à voir. Nous avons cherché à mettre en évidence cette dernière en explicitant la f.é.m. en fonction des grandeurs relatives à l'ion laurate.

Revenons un peu en arrière. Nous avons décomposé le travail osmotique correspondant au passage d'un

Faraday à l'intérieur de la pile en trois parties. La première est relative au passage d'un Faraday de l'électrode d'argent chloruré à la phase aqueuse. La présence de cette électrode n'a pour raison d'être que la nécessité de faire apparaître dans le calcul l'activité *moyenne* de NaCl ou de KCl, puisque nous n'avons aucun moyen d'atteindre une activité isolée. Mais notre pile fonctionne tout aussi bien si la jonction est assurée par des ponts de KCl saturé reliés à des électrodes réversibles, montage qui n'introduit aucun travail de passage à ce niveau.

Nous avons choisi, pour exprimer la seconde partie du travail de passage d'un Faraday, les grandeurs relatives aux ions K^+ dans le compartiment 2, aux ions Na^+ dans le compartiment 1. Mais nous avons fait remarquer que la charge peut aussi bien être transportée par les ions L^- se déplaçant en sens inverse, puisque le bilan énergétique de l'opération est le même. Le travail de passage aux interfaces est alors égal à :

$$RT \ln \frac{a_{Ln2}}{a_{Le2}} \times \frac{a_{Le1}}{a_{Ln1}},$$

ce que l'on peut écrire encore :

$$RT \ln \frac{P_{L2}}{P_{L1}}$$

P_{L1} et P_{L2} étant les coefficients relatifs au partage de l'ion L^- entre chaque phase aux interfaces 1 et 2.

La troisième partie correspond au travail de jonction dans le nitrobenzène entre les compartiments 1 et 2.

Le calcul que nous avons effectué montre que la contribution de cette différence de potentiel de jonction à la f.é.m. totale est faible puisqu'elle atteint 4 mV pour une f.é.m. de 62 mV. La f.é.m. de la pile à Na^+/K^+ a donc essentiellement pour origine la différence de répartition de l'ion L^- entre phase aqueuse et phase nitrobenzène, aux interfaces 1 et 2, due elle-même, à la différence des coefficients de partage du laurate de sodium et du lauréate de potassium entre les deux phases considérées.

Mécanisme de fonctionnement.

L'étude des coefficients de partage des chlorures et des laurates de K et de Na entre eau et nitrobenzène nous apprend que les ions Cl^- restent de préférence dans l'eau, les ions laurates restent de préférence dans le nitrobenzène, tandis que les cations H^+ , Na^+ et K^+ sont répartis dans chaque phase. Dans ces conditions, les conclusions de la première partie de ce travail nous permettent de dire que la membrane est « perméable » aux ions H^+ , K^+ et Na^+ .

L'examen des résultats nous apprend d'autre part qu'une condition nécessaire à la sélectivité paraît

être la présence, dans la substance constituant la membrane, d'un H mobile.

Des travaux de CHRISTENSEN et HASTINGS (5) ont montré que dans un assez large domaine de pH les céphalines pouvaient se combiner avec le sodium et le potassium, propriété qui s'explique par l'existence d'un hydrogène mobile. Suivant ces mêmes auteurs, les lécithines au contraire ne paraissent pas pouvoir se lier aux ions Na^+ ou K^+ . Or nous observons un effet positif avec les membranes qui les comportent, moins marqué que pour les céphalines, mais net tout de même. Nous pensons qu'il peut être dû au fait que l'échantillon dont nous nous sommes servi ne contenait probablement pas que des lécithines. Il aurait fallu isoler une fraction de lécithines pures, par chromatographie par exemple, ce que nous n'avons pas fait.

On pourrait alors admettre l'interprétation suivante : les ions K^+ et Na^+ « s'échangeraient » avec l'H mobile, mais dans des proportions différentes dépendant du coefficient de partage du sel que chacun de ces ions forme avec l'anion de l'acide constituant la membrane.

En poursuivant l'analogie avec les membranes à résine échangeuse d'ions déjà mentionnée, on pourrait évaluer une sorte de coefficient de sélectivité de la membrane vis-à-vis du K^+ par rapport au Na^+ , en écrivant l'expression qui donne la f.é.m. de la pile (équation 19) sous la forme :

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln S_{Na^+}^{K^+} \left[\frac{a_{KCl2}^+}{a_{NaCl1}^+} \right]^2 \quad (22)$$

$S_{Na^+}^{K^+}$ étant défini par l'équation (22).

Dans l'exemple considéré, on obtient alors pour $S_{Na^+}^{K^+}$ une valeur d'environ 11, ce qui exprimerait dans quelle mesure la membrane « préfère » le K^+ au Na^+ .

Si la membrane n'est pas comparable à un échangeur de cations, aucune sélectivité ne peut se manifester. Ce serait le cas de la « membrane » à bromure de lauryl-triméthyl-ammonium.

Si les sels de Na et de K formés ont des coefficients de partage identiques, il y a aussi absence de sélectivité. Un exemple de ce cas serait fourni par la membrane constituée par l'acide laurique dans le butanol.

Modification de la sélectivité des « membranes ».

En cherchant une analogie avec les phénomènes qui se passent au niveau de la membrane de la cellule nerveuse, pendant le passage de l'influx nerveux, nous avons étudié l'effet de l'addition de diverses substances sur nos « membranes sélectives » vis-à-vis du Na^+ et du K^+ .

C'est ainsi que nous avons ajouté à la phase nitro-

benzène-acide laurique des piles à Na^+/K^+ une petite quantité d'un sel d'ammonium quaternaire très soluble dans le nitrobenzène, le bromure de cétyle-diméthyl-hydroxy-éthyl-ammonium. Nous avons observé une diminution très nette de la f.é.m. de la pile. Le même effet est obtenu par addition de chlorure d'acétyl-choline ou de chlorure de choline, mais il est plus ou moins marqué. La figure 18 résume les résultats observés.

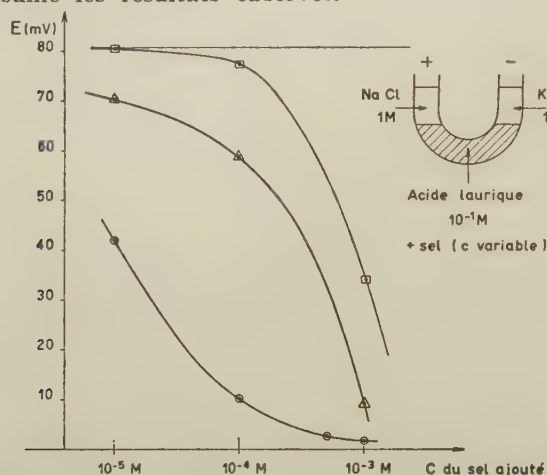


Fig. 18. — Pile Na^+/K^+ .

Solvants : nitrobenzène, eau.

Solutés : acide laurique, NaCl et KCl .

F.é.m. : E (mV) en fonction du logarithme de la concentration du sel ajouté.

— acide laurique 10^{-1} M, NaCl et KCl 1 M.

○ acide laurique 10^{-1} M, NaCl et KCl 1 M
+ bromure de lauryl-triméthyl-ammonium.

△ acide laurique 10^{-1} M, NaCl et KCl 1 M
+ chlorure d'acétyl-choline.

□ acide laurique 10^{-1} M, NaCl et KCl 1 M
+ chlorure de choline.

L'étude des coefficients de partage de ces différents sels indique une solubilité importante du bromure de cétyle-diméthyl-hydroxy-éthyl-ammonium dans le nitrobenzène ($P_{n/e} \sim 15$) et une solubilité très grande du chlorure d'acétyl-choline et du chlorure de choline dans l'eau ($P_{e/n \text{ acet. chol.}} < P_{e/n \text{ chol.}}$) (*). L'effet observé s'explique alors simplement, en admettant que la présence de ce sel supprime la différence des coefficients de partage des laurates de Na et K à chaque interface. En effet les H^+ mobiles de l'acide laurique sont remplacés de préférence par les ions à longue chaîne en grand nombre dans la phase nitrobenzène. A la limite, les ions Na^+ et K^+ sont pratiquement tous « repoussés » dans la phase aqueuse et le coefficient de partage de l'ion L^- est identique à chaque interface.

(*) La méthode de mesure (pile de concentration opposant la solution étudiée à une solution étalon) n'est pas assez sensible pour qu'on puisse évaluer avec une précision suffisante les coefficients de partage du chlorure d'acétyl-choline et du chlorure de choline.

On pourrait donc admettre que la présence de chlorure d'acétyl-choline ou de sel d'ammonium quaternaire modifie la « perméabilité » de la membrane au Na^+ et au K^+ et occasionne la chute de la différence de potentiel aux bornes de la pile Na^+/K^+ .

IX. — Variations brusques et variations périodiques de la f.é.m. de certaines piles à phases liquides.

Comme nous l'avons signalé dans un chapitre précédent, nous avons observé, en étudiant la stabilité de la f.é.m. de certaines piles au cours du temps, des chutes de potentiel, plus ou moins brutales, qui se produisent au bout de temps variables et qui sont suivies ou non de remontées. Nous allons maintenant donner quelques précisions sur ce type de phénomène.

Nous avons enregistré de telles variations de la f.é.m. avec les piles à « effet de concentration », du type de la pile 2, c'est-à-dire comportant des concentrations en RBr différentes dans chaque phase nitrobenzène et des concentrations en KBr identiques dans chaque phase aqueuse. Les figures 19 et 20 montrent l'allure de quelques-unes des courbes obtenues (*). La valeur du palier initial était très

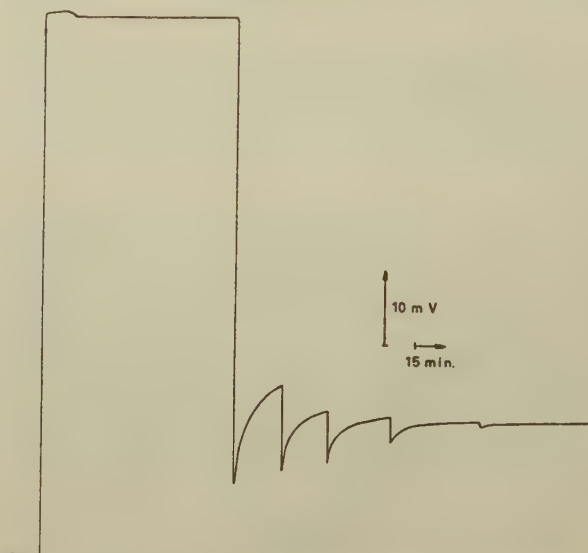


Fig. 19. — Variations brusques et périodiques de la f.é.m. de certaines piles à phases liquides.
F.é.m. (mV) en fonction du temps.

(*) Afin d'éliminer l'éventualité d'artefacts dus à l'emploi d'un millivoltmètre électronique, nous avons demandé à M. et M^{me} GUASTALLA de répéter ces expériences avec un électromètre à quadrants couplé avec un suiveur de spot. Les résultats qu'ils ont obtenus ont été tout à fait analogues aux nôtres.

reproductible mais sa longueur et l'allure des « dents de scie » qui le suivaient ne l'étaient pas. De plus la première « chute » était d'autant plus brutale que la hauteur du palier était plus grande.

Les tubes dont nous nous servions pour constituer ces piles n'étant pas identiques, nous avons supposé que le phénomène était lié à la géométrie du tube.

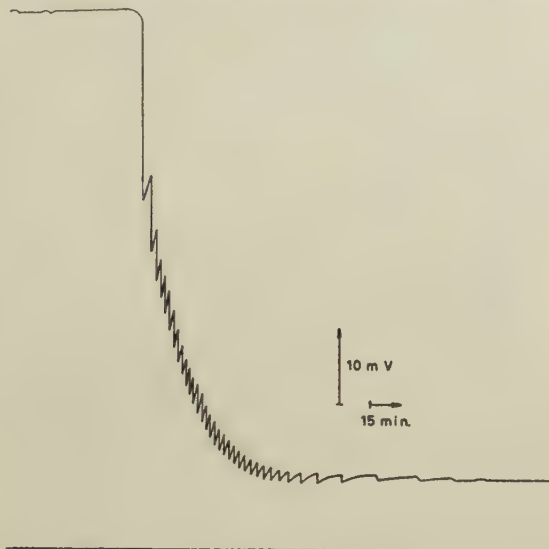


Fig. 20. — Variations brutales et périodiques de la f.é.m. de certaines piles à phases liquides.
F.é.m. (mV) en fonction du temps.

Les nombreuses expériences effectuées ont montré que cette relation existait mais qu'elle ne suffisait pas à rendre compte des faits.

Nous avons fini par envisager la possibilité que la chute soit provoquée par la différence de densité entre les solutions dans le nitrobenzène des compartiments 1 et 2.

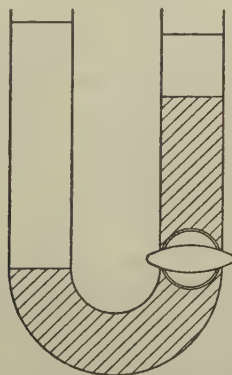


Fig. 21. — Tube en U à robinet latéral pour l'étude des effets de densité.

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons préparé deux couples de solutions à partir d'une solution aqueuse de KBr 1 M et de deux solutions de $C_{12}Br$

dans le nitrobenzène de concentration 5.10^{-3} et 5.10^{-4} M, suivant la technique déjà indiquée et nous avons utilisé pour constituer les piles des tubes en U de forme un peu différente (voir fig. 21), de façon à augmenter les effets dus à la densité.

Dans un premier type d'expériences, nous avons introduit dans la branche de droite le couple de solutions le plus dilué et dans la branche de gauche le couple de solutions le plus concentré après avoir coloré sa phase nitrobenzène par un peu d'encre rouge. Une trentaine de secondes après l'ouverture du robinet un « filet » rose de 2 millimètres de diamètre environ s'élève dans la branche courte. Il atteint l'interface au bout d'environ 3 minutes. A ce moment précis le ménisque interfacial, qui était très bombé, devient plat et le millivoltmètre enregistre une chute très brutale de la f.é.m. (fig. 22). Nous avons répété

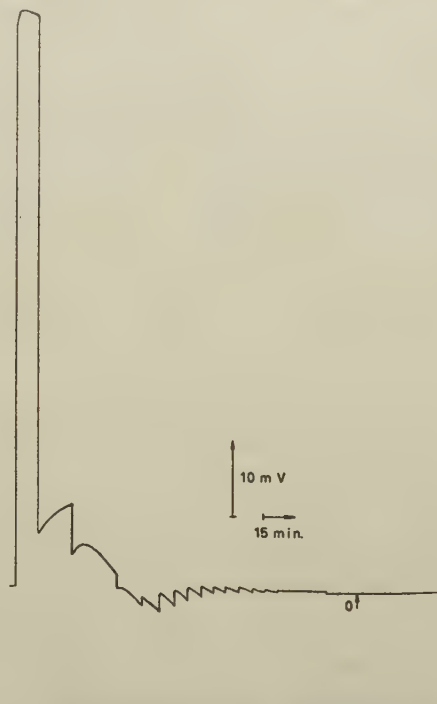


Fig. 22. — Variations brutales et périodiques de la f.é.m. de certaines piles à phases liquides.
F.é.m. (mV) en fonction du temps.

l'expérience avec des solutions non colorées. Nous avons observé la même « chute » brutale suivie de deux « rebonds » qui amènent la f.é.m. à une valeur de 3 mV. Nous avons alors prélevé les phases nitrobenzène et nous y avons dosé les ions Br^- en les opposant à des solutions de $C_{12}Br$ dans le nitrobenzène, de concentration connue, pour obtenir des piles de concentration. La concentration de la solution concentrée qui était 5.10^{-3} M est devenue $2,8.10^{-3}$ M tandis que celle de la solution diluée est passée de 5.10^{-4} M à $2,5.10^{-3}$ M. Si nous calculons

la f.é.m. de la pile qui serait constituée à partir de ces deux solutions nous trouvons

$$E = 58 \times \log \frac{2,8}{2,5} = 3 \text{ mV.}$$

Le phénomène paraît donc s'expliquer par une convection rapide de la solution concentrée, plus légère, au sein de la solution diluée qui amène une égalisation des concentrations au niveau de l'interface, ce qui explique la chute de f.é.m.

Dans un deuxième type d'expérience, inversement, nous avons introduit le couple de solutions le plus concentré dans la branche de droite, et le couple de solutions le plus dilué, dans la branche de gauche. Nous avons observé un palier pendant environ 2 h suivi d'une chute très lente que nous avons enregistrée pendant 6 h. Dans ce cas, en effet, la convection est beaucoup plus lente puisque la solution concentrée se trouve au-dessus.

Il semble donc que nous puissions attribuer les « chutes » observées à une différence de densité des solutions de $C_{12}Br$ dans le nitrobenzène. Pour avoir une idée de la valeur que doit avoir cette différence pour donner naissance à une chute brutale au bout de 5 mn, nous avons mesuré la densité de chacune des solutions à 25 °C. Nous avons trouvé 1,20212 pour la solution diluée, 1,20202 pour la solution concentrée ce qui donne pour le rapport $\frac{d_{dil.}}{d} - \frac{d_{conc.}}{d}$ une valeur de l'ordre de 10^{-4} .

Si l'explication donnée paraît satisfaisante pour la première chute, il est difficile de justifier les autres. Nous n'avons pas non plus éclairci le mécanisme de la « remontée ». Il est certainement lié à la présence de la phase aqueuse. En effet, si nous introduisons dans chaque branche du tube en U les solutions de $C_{12}Br$ dans le nitrobenzène, utilisées pour toute cette série d'expériences et que nous y plongeons des électrodes d'argent bromuré, nous réalisons une pile de concentration dans le nitrobenzène. Si nous étudions la variation de sa f.é.m. au cours du temps, nous observons une chute plus ou moins brutale, mais pas de remontée.

X. — Conclusions.

Des piles à phases liquides non miscibles, plus ou moins complexes, ont été précédemment étudiées par un certain nombre de chercheurs qui ont généralement attribué leur force électromotrice à des phénomènes de distribution. Le présent travail a pour objet de proposer des interprétations relativement simples pour le mécanisme de fonctionnement de plusieurs types de ces piles.

En choisissant quelques systèmes simples, qui ne diffèrent les uns des autres que par de légères variantes portant essentiellement sur la concentration des sels en présence, nous avons pu distinguer, pour les divers « effets de concentration » générateurs de f.é.m., des mécanismes différents. Il semble, en effet, que la sélection liée à l'apparition d'une f.é.m. dans les piles de ce type se situe soit au niveau de la phase organique, l'ensemble phase organique-interfaces jouant le rôle de membrane, soit au niveau des phases aqueuses, l'ensemble phase aqueuse-interface jouant le rôle « d'électrode » sélective.

Nous avons ensuite signalé que la différence de concentration n'est pas le seul facteur susceptible d'introduire une dissymétrie capable de produire une f.é.m. : une différence d'affinité des ions pour les solvants qui constituent la pile peut jouer ce rôle.

Enfin, nous avons considéré des piles dans lesquelles le « moteur » est la différence de nature des ions, en choisissant pour étudier le phénomène les ions Na^+ et K^+ , dont l'importance en physiologie est bien connue. Nous avons montré le rôle essentiel que pouvait jouer le coefficient de partage et par conséquent le phénomène de distribution dans la modification des propriétés de « perméabilité sélective » d'une membrane.

S'il est apparu clairement, à la suite des discussions sur l'origine de la f.é.m. des piles à phases liquides, que celle-ci ne peut pas être liée à une différence de potentiel d'adsorption interfaciale, le rôle exact de la « distribution » n'avait pas été précisé. Le présent travail a montré que la plupart du temps le phénomène de distribution n'est pas à l'origine de l'effet moteur, mais qu'il a pour conséquence l'apparition de *propriétés sélectives*, considérées habituellement comme caractéristiques des membranes et des électrodes.

Nous espérons que le présent travail apportera une contribution à la connaissance des sources d'électricité sans électrodes solides. Il n'est pas exclu qu'une meilleure compréhension du fonctionnement des modèles physiques simples puisse être à l'origine de certains progrès en électro-physiologie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. BAUR et coll. — *Z. Elektrochem.*, 1913, **19**, 590; 1918, **24**, 100; 1919, **25**, 151; 1922, **28**, 421; 1925, **31**, 514; 1926, **32**, 547; *Z. phys. Chem.*, 1916, **92**, 81; 1922, **103**, 39; 1923, **106**, 157.
- (2) R. BEUTNER. — *Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben*, Stuttgart, 1920; *Physical Chemistry of living tissues*, Baltimore, 1933.
- (3) R. BEUTNER, J. LOEB et coll. — *Z. Elektrochem.*, 1913, **19**, 319, 467; 1918, **24**, 94; 1919, **25**, 100; 1922, **28**, 483;

- Z. phys. Chem.*, 1914, **87**, 385; 1923, **104**, 472; *Biochem. Z.*, 1912, **41**, 1; 1912, **44**, 303; 1913, **51**, 288; 1914, **59**, 195; 1923, **137**, 496.
- (4) K. F. BONHOEFFER, M. KAHLWEIT et H. STREHLOW. — *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.*, 1953, **57**, 614; *Z. physik. Chem.*, NF, 1954, **1**, 21.
- (5) H. N. CHRISTENSEN et A. B. HASTINGS. — *J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 387.
- (6) M. CREMER. — *Z. Biol.*, 1906, **47**, 562.
- (7) J. T. DAVIES et E. RIDEAL. — *Canad. J. Chem.*, 1955, **33**, 947.
- (8) R. B. DEAN, O. GATTY et E. K. RIDEAL. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 161.
- (9) G. EHRENSVARD. — *Acta physiol. scand.*, 1942, **3** suppl. IX.
- (10) R. M. FUOSS et C. A. KRAUSS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **55**, 476.
- (11) P. F. GRIEGER et C. A. KRAUSS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1455.
- (12) J. GUASTALLA, H. GUASTALLA et L. TENEBRE. — *J. Chim. phys.*, 1963, **60**, 470.
- (13) J. GUYOT. — Thèse, *Ann de Phys.*, 10^e série, 1924, **2**, 506.
- (14) M. KAHLWEIT. — *Pflügers Archiv.*, 1960, **271**, 139-156.
- (15) M. KAHLWEIT et H. STREHLOW. — *Z. f. Elektrochemie*, 1954, **58**, 658.
- (16) M. KAHLWEIT, H. STREHLOW et C. S. HOCKING. — *Z. phys. Chem.*, 1955, NF **4**, 212.
- (17) F. M. KARPFFEN et J. E. B. RANGLES. — *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 823.
- (18) V. O. LAMM et H. HOGBERG. — *Kolloid Z.*, 1940, **91**, 10.
- (19) E. LANGE et J. SCHÜCKER. — *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges*, 1953, **57**, 22.
- (20) J. W. MC. BAIN et TSUN HSIEN LIU. — *J. amer. chem. Soc.*, 1931, **53**, 57.
- (21) C. E. MARSHALL. — *J. phys. Chem.*, 1948, **52**, 1284.
- (22) K. H. MEYER et J. F. SIEVERS. — *Helv. chim. Acta.*, 1936, **19**, 649, 665, 987.
- (23) W. NERNST. — *Z. phys. Chem.*, 1890, **6**, 16; 1891, **8**, 110; 1892, **9**, 137.
- (24) W. NERNST et E. H. RIESENFELD. — *Ann. Phys.*, 1902, **8**, 600.
- (25) W. J. V. OSTERHOUT. — *Cold spring Harbor Symp.*, 1940, **8**, 51.
- (26) W. OSTWALD. — *Z. phys. Chem.*, 1890, **6**, 71.
- (27) J. PERRIN. — *Ann de Ch. et Phys.*, 1897, **7**, t. 1, 496.
- (28) E. H. RIESENFELD. — *Ann. Phys.*, 1902, **8**, 616.
- (29) RIGHI. — *J. Phys.*, 1888, VII, 153.
- (30) J. H. SCHULMAN et H. L. ROSANO. — 3rd Int. Congr. Surface Activity, Cologne, vol. II, 1960, p. 112.
- (31) T. SHEDLOVSKY. — *Cold Spring Harbor Symp.*, 1936, **4**, 27.
- (32) K. SOLLNER. — *J. phys. Chem.*, 1949, **53**, 1211, 1226.
- (33) A. K. SOLOMON, F. LIONETTI et P. F. CURRAN. — *Nature*, 1956, **178**, 582.
- (34) T. TEORELL. — *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 1935, (NY), **33**, 282.
- (35) E. J. W. VERWEY. — *Proc. Acad. Nederland.*, 1950, **53**, 376.
- (36) W. WILBRANDT. — *Ergebn. Physiol.*, 1938, **40**, 204.
- (37) M. R. J. WYLLIE. — *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 67.
- (38) E. LANGE. — *Z. Elektrochem.*, 1951, **55**, 76.
- (39) R. B. FISCHER et R. F. BABCOCK. — *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 1732.

TABLE DES MATIÈRES

I. — Généralités. Historique	7
II. — Piles à gaz ionisé. Systèmes à couche interfaciale	8
III. — Dispositif expérimental	10
IV. — Sur quelques propriétés physicochimiques des constituants des systèmes	11
V. — Mode de raisonnement	15
VI. — Piles à « effet de concentration »	18
VII. — Piles d'« affinité »	26
VIII. — Pile opposant le sodium au potassium	26
IX. — Variations brusques et variations périodiques de la f.é.m.	34
X. — Conclusions	36

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« Bases Physiques des Échanges ioniques à travers les membranes cellulaires. »

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 décembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1963).
